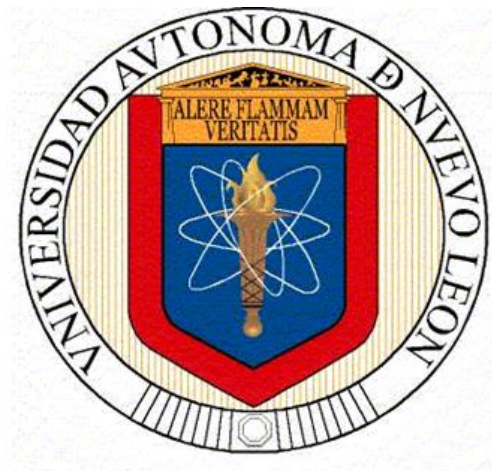


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS VÍA MICROONDAS DE AMIDAS Y ÉSTERES α,β -INSATURADOS CON
PROPIEDADES LUMINISCENTES PARA SU APLICACIÓN EN DIODOS ORGÁNICOS
EMISORES DE LUZ**

POR

L.Q.I. MIGUEL ÁNGEL AZTATZI MENDOZA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE
LOS MATERIALES**

ENERO, 2018

**Síntesis vía microondas de amidas y ésteres α,β -insaturados
con propiedades luminiscentes para su aplicación en
diodos orgánicos emisores de luz**

Los miembros del comité de tesis aprobamos la tesis realizada por el alumno Miguel Ángel Aztatzí Mendoza, matrícula 1836290, como opción al grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

El comité de tesis

PRESIDENTE

SECRETARIO

VOCAL

SUBDIRECTORA DE POSGRADO

RESUMEN

Miguel Ángel Aztatzi Mendoza

Fecha de Graduación:

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio:

Síntesis vía microondas de amidas y ésteres α,β -insaturados con propiedades luminiscentes para su aplicación en diodos orgánicos emisores de luz

Número de páginas: 88

Candidato para el Grado de
Maestría en Ciencias en Química de los Materiales

Área de Estudio: Materiales Funcionales.

Propósito y Método del Estudio: El presente trabajo se enfocó en dos etapas principalmente, la primera en llevar a cabo la síntesis de ésteres α,β -insaturados y sus correspondientes amidas α,β -insaturadas asistida por irradiación en microondas; así como el estudio de las propiedades luminiscentes de los compuestos. La segunda etapa consistió en la caracterización electroquímica de los compuestos que presentaron rendimiento cuántico mayor a 0.1 siendo este valor el primer filtro para la selección de los compuestos que serán utilizados para la elaboración de un dispositivo OLED.

Contribuciones y Conclusiones: La caracterización estructural de los compuestos confirmó que se obtuvieron con éxito. Los estudios de fotoluminiscencia, análisis térmico y voltamperometría cíclica, mostraron que los ésteres **3a** y **3b** son los compuestos que cuentan con las mejores propiedades luminiscentes para ser utilizados como molécula emisora de luz en un dispositivo tipo OLED.

Los dispositivos tuvieron una respuesta de encendido de 7 V para **3a** y 3.5 V para **3b**, de esta forma se afirma que los materiales sintetizados pueden ser utilizados en la capa activa en un OLED.

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. Alejandro Israel López Hernández
Director

Dr. Eugenio Hernández Fernández
Co-Director

Síntesis vía microondas de amidas y ésteres α,β -insaturados con propiedades luminiscentes para su aplicación en diodos orgánicos emisores de luz

Presentado por:

Miguel Ángel Aztatzi Mendoza

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Química Industrial, del Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Alejandro Israel López Hernández y asesoría del Dr. Eugenio Hernández Fernández, con recursos otorgados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme llegar a este momento y poder concluir esta etapa en mi vida, enseñarme que con esfuerzo y dedicación todo es posible, porque si estoy en este momento aquí es por Dios.

Quiero expresar mi agradecimiento a mi esposa Abigail Carrera Martínez por su apoyo incondicional y por esos ánimos cuando sentía que ya no podía continuar, ya que gran parte del mérito de este trabajo es suyo.

A mis padres Miguel Aztatzi Mendoza y Leticia Mendoza Mendoza por enseñarme que el estudio era la prioridad en todo momento.

A mis hermanos Sergio y María Eugenia, que con sus consejos y ejemplos mostraron que con esfuerzo todo se puede lograr.

A todas estas personas les agradezco por estar conmigo y apoyarme en el tiempo que estuve estudiando.

Agradezco a los directores de Tesis al Dr. Israel Alejandro López Hernández por haber confiado en mí para la elaboración de este proyecto, al Dr. Eugenio Hernández Fernández quien desde el momento que cruce platica con él me brindó su apoyo y orientación. A los asesores agradezco por el tiempo invertido en la realización del proyecto por su paciencia por todo el conocimiento compartido y por todo lo aprendido en el laboratorio. En lo personal sé que no pude tener mejores asesores que ellos para la elaboración de este trabajo de investigación en la UANL.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada.

A la Dra. Margarita Sánchez Domínguez por la facilidad del uso de las instalaciones en el CIMAV campus Monterrey, al Dr. José Luis Maldonado Rivera por la facilidad del uso de las instalaciones y equipos del Centro de Investigaciones Ópticas (CIO) León, Guanajuato.

Agradezco a todos los amigos de laboratorio especialmente aquellos que de forma directa me apoyaron en la parte experimental a la realización del proyecto: Saúl, Dr. Miguel, Yhoana, Juan José, Anthony, Daniel, Gladis y Martha

INDICE GENERAL

CAPÍTULO 1 Introducción	1
1.1 Materiales basados en compuestos orgánicos	2
1.2 Luminiscencia	4
1.3 Fotoluminiscencia	4
1.4 Electroluminiscencia	10
1.5 Constitución de un OLED	11
1.6 Materiales emisores	12
1.7 Síntesis asistida por microondas	13
CAPÍTULO 2 Antecedentes	15
2.1 Síntesis de ésteres α,β -insaturados	15
2.2 Síntesis de amidas α,β -insaturadas	18
2.3 Moléculas orgánicas utilizadas en dispositivos OLED	20
2.4 Análisis crítico	24
2.5 Aportación científica	25
2.6 Hipótesis	26
2.7 Objetivo general	26
2.8 Objetivos particulares	26
CAPÍTULO 3 Materiales y métodos	27
3.1 Equipos y materiales	27
3.2 Reactivos	27
3.3 Justificación de técnicas a utilizar	28
3.3.1 Punto de fusión	28
3.3.2 Espectroscopia por infrarrojo	28
3.3.3 Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C	29
3.3.4 Espectrometría de masas	30
3.3.5 Espectroscopia de ultravioleta visible UV-VIS	30
3.3.6 Espectroscopia de fluorescencia	30
3.3.7 Voltamperometría cíclica	31
3.3.8 Análisis termogravimétrico	31
3.3.9 Recubrimiento por <i>spin-coating</i>	32
3.3.10 Microscopia de fuerza atómica	32
3.4 Manejo y disposición de residuos	32
3.5 Propiedades fotoluminiscentes de la amida 5b y ésteres 3a-f	33
3.6 Rendimiento cuántico de la amida 5a-c y ésteres 3a-f	33
3.7 Propiedades electroluminiscentes de las amidas 5a-c y los ésteres 3a-f	34
3.8 Voltamperometría cíclica	34
3.9 Fabricación del dispositivo electroluminiscente tipo OLED.	35
3.10 Limpieza del cátodo ITO	35
3.8.2 Deposición de la capa transportadora de huecos material emisor, capa transportadora de electrones y cátodo	36

3.8.2.1 Deposición de la capa transportadora de huecos por <i>spin coating</i>	36
3.8.2.2 Deposición de los ésteres 3a y 3b por <i>spin coating</i>	36
3.8.2.3 Deposición de la capa transportadora de electrones por <i>spin coating</i>	36
3.8.2.4 Deposición del cátodo	37
3.8.2.5 Encendido del OLED	37
CAPÍTULO 4 Resultados y discusión	38
4.1 Síntesis y caracterización del éster 3a	38
4.2 Síntesis y caracterización del éster 3b	44
4.3 Síntesis y caracterización del éster 3c	50
4.4 Síntesis y caracterización de la amida 5a	56
4.5 Análisis de las propiedades fotoluminiscentes de los ésteres 3a-f	61
4.6 Análisis de las propiedades fotoluminiscentes de la amida 5b y de los ésteres 3a-f en película	63
4.7 Análisis térmico de los ésteres 3a-f	65
4.8 Simulación de niveles energéticos HOMO-LUMO	67
4.9 Fabricación del OLED	69
4.9.1 Análisis por voltamperometría cíclica de los ésteres 3a-b	69
4.9.2 Construcción de los dispositivos 3a y 3b .	71
4.9.3 Caracterización de los OLED 3a y 3b	75
CONCLUSIONES	78
Trabajo a futuro	80
Referencias	81
Apéndice	84

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Disposición de residuos en FCQ-UANL	32
Tabla 2. Datos de RMN ^1H del éster 3a	42
Tabla 3. Datos de RMN ^{13}C del éster 3a	43
Tabla 4. Datos de RMN ^1H del éster 3b	48
Tabla 5. Datos de RMN ^{13}C del éster 3b	49
Tabla 6. Datos de RMN de ^1H del éster 3c	54
Tabla 7. Datos de RMN de ^{13}C del éster 3c	55
Tabla 8. Datos de ésteres sintetizados 3a-f	56
Tabla 9. Datos de RMN ^1H de la amida 5a	59
Tabla 10. Datos de RMN ^{13}C de la amida 5a	60
Tabla 11. Datos de amidas sintetizadas	61
Tabla 12. Longitudes de emisión y absorción de ésteres 3a-f	63
Tabla 13. Niveles energéticos HOMO-LUMO ésteres 3a-f	68
Tabla 14. Niveles energéticos HOMO-LUMO de amidas 5a-f	68
Tabla 15. Potencial de ionización de los ésteres 3a y 3b .	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Jablonski	5
Figura 2. Mecanismo de conversión de energía eléctrica a luminosa	10
Figura 3. Estructura de un OLED	11
Figura 4. Calentamiento convencional contra microondas	14
Figura 5. Estructura y datos de la molécula DBIP	20
Figura 6. Constitución de un OLED	21
Figura 7. Moléculas empleadas como emisoras de luz en OLED	22
Figura 8. Amidas y ésteres α,β -insaturados propuestos como moléculas emisoras de luz en un dispositivo OLED	24
Figura 9. Cromatografía en capa fina para la síntesis del compuesto 3a	38
Figura 10. Espectro de IR del compuesto 3a .	40
Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 3a	41
Figura 12. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 3a	42
Figura 13. Espectro de masas del compuesto 3a	44
Figura 14. Cromatografía en capa fina para la síntesis del compuesto 3b	45
Figura 15. Espectro de IR del compuesto 3b	46
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 3b	47
Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 3b	48
Figura 18. Espectro de masas del compuesto 3b	50
Figura 19. Cromatografía en capa fina para la síntesis del compuesto 3c	51
Figura 20. Espectro de IR del compuesto 3c	52
Figura 21. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 3c	53
Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 3c	54
Figura 23. Espectro de masas del compuesto 3c	55
Figura 24. Cromatografía en capa fina para la síntesis del compuesto 5a	57
Figura 25. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 5a	58
Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 5a	59
Figura 27. Espectros de absorción de los ésteres 3a-f	61
Figura 28. Espectros de emisión de los ésteres 3a-f	62
Figura 29. Espectro de UV-Vis en película	64
Figura 30. Sustrato del éster 3a y 3b bajo lámpara UV.	64
Figura 31. Espectro de emisión de los ésteres 3a y 3b	65
Figura 32. Termogramas de los compuestos 3a-f	66
Figura 33. Niveles energéticos HOMO-LUMO compuesto 3b	68
Figura 34. Niveles energéticos HOMO-LMO compuesto 5b	68
Figura 35. Voltamperograma del éster 3a	70
Figura 36. Voltamperograma del éster 3b	70
Figura 37. Micrografía de AFM del ITO recubierto con PEDOT:PSS	72
Figura 38. Micrografía de AFM de los ésteres 3a y 3b	73
Figura 39. OLED de los ésteres 3a y 3b	74
Figura 40. Esquema estructural de los dispositivos	74
Figura 41. Curva J/V para OLED 3a	75
Figura 42. Curva J/V para OLED 3b	76

LISTA DE ESQUEMAS

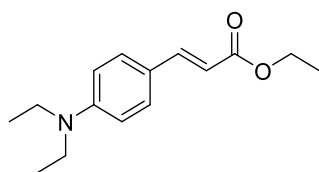
Esquema 1. Clasificación de materiales electroluminiscentes	13
Esquema 2. Síntesis reportada por Rodrigues-Santos y colaboradores	16
Esquema 3. Síntesis reportada por Lu y colaboradores	17
Esquema 4. Síntesis reportada por Lebel y colaboradores	18
Esquema 5. Síntesis reportada por Garg y colaboradores	19
Esquema 6. Síntesis reportada por Hernández-Fernández y colaboradores	20
Esquema 7. Síntesis reportada por Agarwal y colaboradores	24
Esquema 8. Síntesis del compuesto 3a	38
Esquema 9. Síntesis del compuesto 3b	44
Esquema 10. Síntesis del compuesto 3c	50
Esquema 11. Síntesis de la amida 5a	57

NOMENCLATURA

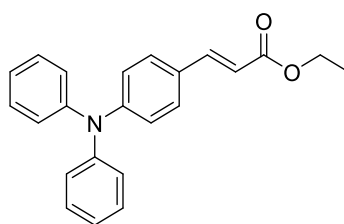
K_2CO_3	Carbonato de potasio
EtOH	Etanol
MW	Microondas
h	Hora
min	Minuto
s	Segundo
Fig.	Figura
H	Hidrógeno
K_2CO_3	Carbonato de sodio
MeOH	Metanol
H_2O	Agua
$LiAlH_4$	Hidruro de litio y aluminio
THF	Tetrahidrofurano
CIO	Centro de investigación óptica
CELAES	Centro de Laboratorios Especializados
FCQ	Facultad de Ciencias Químicas
UANL	Universidad Autónoma de Nuevo León
RMN de 1H	Resonancia magnética de protón
RMN de ^{13}C	Resonancia magnética de carbono trece
CIMAV	Centro de investigación de materiales avanzados
g	Gramo
mL	Mililitro
Eq	Equivalente
v/v	Volumen/volumen
Hex	Hexano
AcOEt	Acetato de etilo
rpm	Revoluciones por minuto
R_f	Factor de retención
ν	Vibración de tensión

δ	Vibración de deformación en el plano
τ	Vibración de deformación fuera del plano
δ	Desplazamiento químico
J	Constante de acoplamiento
ITO	Oxido de estaño dopado con Indio
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estirensulfonato)
PFN	Poli[(9,9-bis(3'-(<i>N,N</i> -dimetilaminolpropil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)]
CIO	Centro de Investigaciones en Ópticas
CIMAV	Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados
E_g	Banda prohibida
ETL	Capa transportadora de electrones
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía
HTL	Capa transportadora de huecos

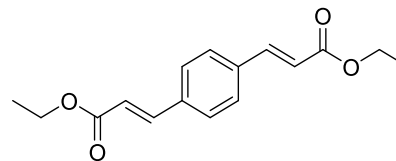
ÍNDICE DE ESTRUCTURAS



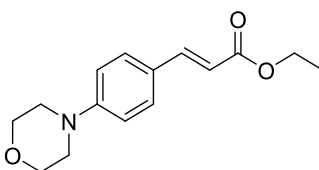
Éster 3a
(*E*)-3-(4-dietilamino)fenil)acrilato
de etilo



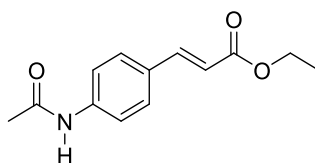
Éster 3b
(*E*)-3-(4-difenilamino)fenil)acrilato
de etilo



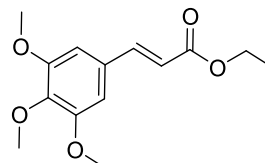
Éster 3c
(2*E*,*E'*)-3,3'-(1,4-fenilen)diacrilato
de dietilo



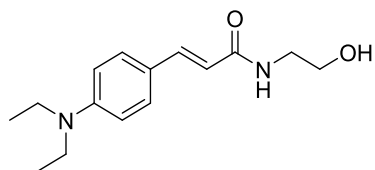
Éster 3d
(*E*)-3-(4-morfolino)fenil)acrilato
de etilo



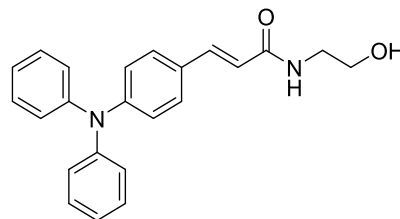
Éster 3e
(*E*)-3-(4-acetoamido)fenil)acrilato
de etilo



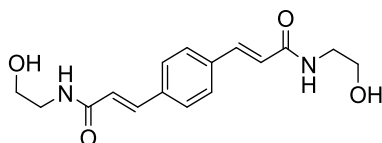
Éster 3f
(*E*)-3-(1,4,5-trimetoxi)acrilato
de dietilo



Amida 5a
(2*E*,2'*E*)-3-(4-dietilamino)fenil)bis(*N*-(2-
-hidroxietil)acrilamida)



Amida 5b
(*E*)-3-(4-difenilamino)fenil)bis(*N*-(2-
-hidroxietil)acrilamida)



Amida 5c
(2*E*,2'*E*)-3,3'-(1,4-propilen)bis(*N*-(2-
-hidroxietil)acrilamida)

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Una de las crecientes preocupaciones de la humanidad en las últimas décadas ha sido el uso de recursos no renovables para la obtención de energía, la toma de conciencia en las nuevas generaciones ha permitido facilitar el cambio hacia el uso de tecnologías que involucran nuevas fuentes de energía y el uso de dispositivos eficientes.¹ La creación de nuevos dispositivos electrónicos es en la actualidad de alta relevancia, ya que diversas compañías y grupos de investigación en diferentes universidades del mundo incrementan cada día sus esfuerzos dirigidos a un planeta ecológicamente más limpio.

La tecnología de diodos orgánicos emisores de luz (*Organic Light Emitting Diodes* - OLED por sus siglas en inglés) es una alternativa prometedora en la búsqueda de dispositivos lumínicos más eficientes. El interés de la industria en los OLED, ha representado en la última década un avance significativo en la construcción de dispositivos más brillantes y eficaces. Las primeras aplicaciones comerciales de los OLED se dieron en las pantallas de dispositivos móviles y televisores.¹⁻³ A la fecha, es posible encontrar una amplia gama de dispositivos electrónicos como laptops, celulares, televisores, focos, tableros, faros, con tecnología OLED.⁴

La actual tendencia muestra que la tecnología OLED reemplazará el uso de cristales líquidos (*Liquid Crystal Displays* – LCD), los OLED son excelentes candidatos para la iluminación de estado sólido, ya que a la fecha se han alcanzado eficiencias de 500-1,000 Cd/m² para voltajes de operación de 3-15 V en OLED que emiten luz blanca que hacen viable la aplicación en este campo (WOLED). Esta última sería una de las aplicaciones más importantes para estos dispositivos, teniendo en cuenta que según estudios de la Agencia Internacional de Energía (IEA) el 19% de toda la energía eléctrica generada en el planeta en 2016 (cerca de 3650 TWh) se consumió en redes eléctricas para iluminación.⁷ La cantidad mundial de energía eléctrica utilizada para la iluminación es una gran fuente de emisión de gases de efecto invernadero, CO₂

principalmente, en proporción equivalente al 70% de las emisiones por los automóviles del planeta.^{8,9}

Es por ello que el diseño y síntesis de moléculas orgánicas que presenten propiedades fotoluminiscentes es de alto interés en la actualidad; sin embargo, hasta el momento las moléculas fluorescentes utilizadas comúnmente se limitan a polímeros de alta masa molecular y compuestos metalorgánicos, esto a la vez involucra un costo elevado y a menudo los métodos utilizados para la síntesis de este tipo de moléculas suelen requerir tiempos prolongados de reacción y uso de catalizadores.

En este capítulo, se explica la aplicación que tienen los compuestos orgánicos y las características químicas y físicas con las que deben contar para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

1.1 Materiales basados en compuestos orgánicos.

Existen materiales, conocidos como materiales luminiscentes, que son capaces de producir luz visible o captar longitudes de onda inferiores y luego emitir energía en forma de luz visible.¹ Los materiales orgánicos han sido considerados como aislantes hasta que a finales de los años 50 se demostró que existía conductividad eléctrica en ciertas moléculas orgánicas.²

Un OLED, es un diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos.³

El uso de materiales orgánicos en dispositivos emisores de luz es sin duda fascinante, debido a su amplia variedad y relativa facilidad en el control de su composición modificando químicamente sus propiedades. Son muchas las estrategias orientadas a encontrar la configuración necesaria para su correcto funcionamiento.⁴ En particular, el control sobre la agregación de moléculas orgánicas

de interés en sistemas electroluminiscentes puede mejorar la efectividad y longevidad de dichos dispositivos.⁵

Los OLED son diodos de película delgada cuya capa emisora de luz está formada por un polímero orgánico, es decir, grandes moléculas compuestas de unidades químicas en cadena que son capaces de convertir energía eléctrica en energía luminosa cuando se sitúan entre dos electrodos.

El hecho de que sean orgánicos demanda un notable avance. Hasta ahora, los LED se hacían con semiconductores inorgánicos como es el caso del silicio, arseniuro de galio, arseniuro de indio, lo que implicaba una serie de limitaciones en cuanto a rendimiento, la complejidad de las moléculas semiconductoras orgánicas permite conseguir rendimientos notablemente superiores de forma mucho más sencilla, una vez que se sabe cómo fabricarlos.⁶

Al sustituir el semiconductor inorgánico por un polímero orgánico, de ahí la “O” en OLED, se trata de un método más económico para producir diodos más versátiles y brillantes. Las nuevas técnicas de fabricación les permitieron a los científicos producir decenas de miles de píxeles a la vez, solucionando en gran medida el problema de la baja resolución.

Por otra parte, existen diferentes tecnologías OLED, tantas como sistemas que han sido desarrollados para contener y mantener la capa electroluminiscente, así como según el tipo de componentes orgánicos utilizados: SM-OLED (OLED- moléculas pequeñas), PLED (diodos de polímeros emisores de luz), TOLED (OLED- transparentes), donde la única diferencia entre este tipo de dispositivos es el método de preparación de la de la película.⁷

1.2 Luminiscencia.

La luminiscencia puede considerarse como una de las técnicas analíticas más antiguas, pues su descubrimiento data del siglo XVI, por el físico y botánico español Nicolás Monardes. Sin embargo, no fue hasta el siglo XIX en que el físico inglés George Stokes estableció las bases de su utilidad analítica al describir los primitivos mecanismos de absorción y emisión.⁸

El proceso de emisión de radiación como consecuencia de la desactivación de una molécula se denomina genéricamente luminiscencia, cuando una especie química absorbe radiación electromagnética ultravioleta o visible pasa a un estado electrónico excitado, muchas sustancias en dicho estado disipan el exceso de energía en forma de calor, mediante colisiones con átomos o moléculas vecinas, como ocurre en la espectrofotometría de absorción atómica. Sin embargo, un cierto número de especies pierde solo una parte de este exceso de energía en forma de calor, y emite la energía remanente en forma de radiación electromagnética, de distinta longitud de onda respecto a la absorbida, la cual puede utilizarse con fines analíticos.⁹

1.3 Fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia puede clasificarse, en principio, en fluorescencia y fosforescencia, según el mecanismo mediante el cual la sustancia vuelve al estado fundamental, una distinción desde el punto de vista práctico se basa en el tiempo transcurrido entre la absorción y la emisión.¹⁰ Para que una sustancia origine emisión fotoluminiscente es necesario que exista la absorción de radiación electromagnética.

La fluorescencia es el proceso de emisión de luz presentado por moléculas que son excitadas con radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones. Una de las características más atractivas de los métodos de fluorescencia es la sensibilidad

inherente que es, con frecuencia, de uno a tres órdenes de magnitud mayor que la de la espectroscopía de absorción.¹¹

No obstante, los métodos de fluorescencia se aplican mucho menos que los métodos de absorción debido al número relativamente limitado de sistemas químicos que son fluorescentes, este fenómeno es representado gráficamente por el diagrama de Jablonski, el cual se muestra en la **Figura 1**.

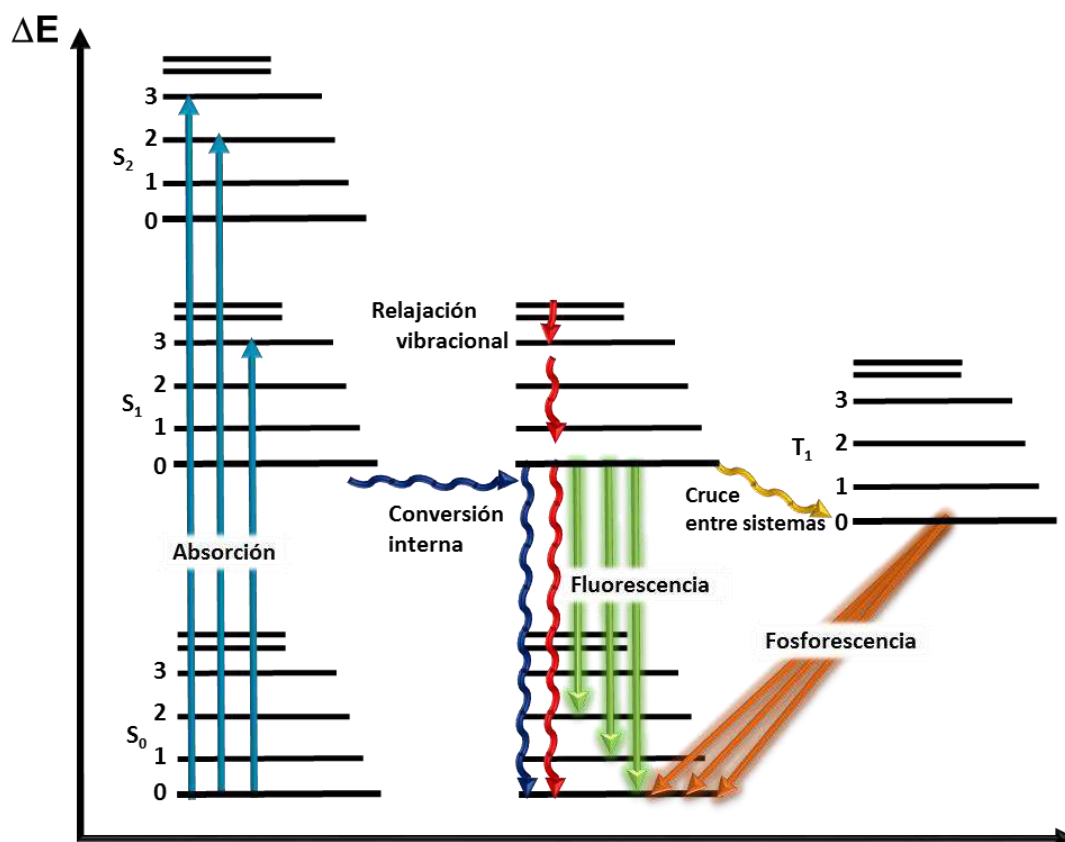


Figura 1. Diagrama de Jablonski.

El nivel S_0 representa el estado singulete fundamental, mientras que S_1 y S_2 estados singulete excitados, y T_1 representa al estado triplete.¹² Por otra parte, superpuestos a cada nivel de energía electrónico hay una serie de niveles de energía vibracionales estrechamente espaciados, representados en la figura por v_0 , v_1 , v_2 . Normalmente, el tiempo de vida media de una especie excitada es breve, ya que existen diversas formas en las cuales un átomo o una molécula excitada libera su exceso de energía

y se relaja a su estado fundamental. Dos de los mecanismos de relajación más importantes son la relajación o desactivación no radiante (que incluye relajación vibracional y conversión interna) y la relajación fluorescente (fluorescencia). En el diagrama de la **Figura 1**, se ilustran los diferentes procesos de desactivación de los estados excitados.

El camino más probable hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida media del estado excitado. Por tanto, si la desactivación por fluorescencia es rápida con respecto a los procesos sin radiación, se observa tal emisión. Por otro lado, si un camino sin radiación tiene una constante de velocidad favorable, la fluorescencia no tiene lugar o es menos intensa. La fluorescencia, un tipo particular de fotoluminiscencia, se encuentra limitada a un número relativamente pequeño de sistemas que incorporan características estructurales, que hacen que la velocidad de los procesos de desactivación sin radiación se reduzca hasta el punto que la reacción de emisión puede competir cinéticamente. Las bandas de fluorescencia molecular por lo regular se observan a longitudes de onda más largas, y por tanto a energías menores respecto a la banda de radiación responsable de su excitación. Este desplazamiento hacia longitudes de onda mayores se llama desplazamiento de Stokes.¹³ En aquellos casos en los que la radiación absorbida sea emitida sin cambio en la longitud de onda (misma energía) se conoce como radiación de resonancia o resonancia fluorescente.

Debido a que la diferencia de energía entre los estados vibracionales es aproximadamente la misma, tanto para el estado fundamental como para el excitado, la absorción, (espectro de excitación, y el espectro de emisión) de un compuesto, frecuentemente aparecen como una imagen especular uno de otro con una sobreposición que ocurre en la línea de resonancia. En sistemas condensados, como cuando se opera en disolución, el exceso de energía vibracional se pierde inmediatamente, como consecuencia de los choques entre las moléculas excitadas y el disolvente. Los procesos de relajación se describen a continuación.

- **Relajación vibracional:** señalada por líneas onduladas entre los niveles de energía vibracionales, tiene lugar durante las colisiones entre moléculas excitadas y las moléculas del disolvente. Durante estas colisiones el exceso de energía vibracional se transfiere a las moléculas del disolvente en una serie de etapas como se indica en la **Figura 1**. La ganancia de energía vibracional del disolvente se refleja en un ligero incremento de la temperatura del medio. La relajación vibracional es un proceso tan eficiente que el tiempo de vida promedio de un estado vibracional excitado es de 10^{-15} s aproximadamente.
- **Conversión interna:** ocurre cuando el electrón pasa a un estado electrónico de más baja energía sin emisión de radiación (S_2 a S_1). Es un proceso no radiativo de relajación que ocurre, a través del disolvente, dicho proceso se ilustra por las flechas onduladas largas en la **Figura 1**. Este tipo de relajación también puede ocurrir entre el nivel vibracional inferior de un estado electrónico excitado y el nivel vibracional superior de otro estado electrónico excitado.

Por lo anterior, los procesos de desactivación de una especie en forma de energía no radiante son más probables, seguidos de la emisión fluorescente, y los menos probables son los correspondientes a la fosforescencia. La emisión fluorescente observada en una determinada especie está condicionada por la propia estructura molecular de la sustancia y por otros factores dependientes del medio, estos factores que afectan directamente a la fluorescencia son:

- **Rendimiento cuántico:** Es la relación entre el número de moléculas que emiten fluorescencia respecto al número total de moléculas excitadas. Las moléculas altamente fluorescentes, como la fluoresceína, tienen eficiencias cuánticas que se aproximan a la unidad. Las especies no fluorescentes tienen eficiencias que son prácticamente cero.

- Estructura molecular: La fluorescencia más intensa y la más útil es la que presentan los compuestos que contienen grupos funcionales aromáticos. Los compuestos que contienen estructuras alifáticas, alicíclicas o estructuras con dobles enlaces muy conjugados pueden presentar también fluorescencia. La mayoría de los hidrocarburos aromáticos no sustituidos son fluorescentes en disolución, la eficiencia cuántica aumenta con el número de anillos y con su grado de conjugación. La sustitución en un anillo aromático causa desplazamientos en la longitud de onda de absorción máxima y los cambios correspondientes en los picos de fluorescencia. Por otra parte, cuando los sustituyentes son halógenos, se observa una disminución de la fluorescencia al aumentar el peso atómico del halógeno, esto se debe al efecto del átomo pesado. Este efecto aumenta la probabilidad de que se produzca el cruzamiento entre sistemas, con el consiguiente aumento de la fosforescencia. Por otra parte, la presencia de un ácido carboxílico en un anillo aromático permite transiciones $n \rightarrow \pi^*$ con menos energía que $\pi \rightarrow \pi^*$, lo cual generalmente inhibe la fluorescencia; por otro lado, la presencia de grupos donadores de electrones, como NH_2 y OH favorecen la fluorescencia, puesto que aumentan la probabilidad de transición entre el estado singulete de menor energía vibracional y el estado fundamental.
- Rigidez estructural: Empíricamente se encuentra que la fluorescencia está particularmente favorecida en moléculas que poseen estructuras rígidas. La influencia de la rigidez también tiene importancia en el aumento de la fluorescencia de ciertos quelantes orgánicos cuando están formando un complejo con un ion metálico.
- Temperatura y disolvente: La eficiencia cuántica de la fluorescencia disminuye en muchas moléculas con el aumento de la temperatura, ya que el aumento de la frecuencia de las colisiones a temperatura elevada hace aumentar la probabilidad de desactivación no radiante. Una disminución en la viscosidad del disolvente también aumenta la probabilidad de conversión externa. En la

mayoría de las moléculas polares el estado excitado es más polar que el estado fundamental, por ello al aumentar la polaridad del disolvente se tiende hacia una estabilización del estado excitado, en mayor grado que el estado fundamental.

- Valor de pH: El espectro de fluorescencia de muchos compuestos aromáticos que contienen grupos funcionales ácidos o básicos es sensible al pH. El cambio en la emisión de los compuestos de este tipo proviene del número de especies resonantes diferentes que están asociadas con las formas ácidas o básicas de las moléculas.
- Oxígeno disuelto: El oxígeno presente reduce la emisión fluorescente en un 20%, esto se debe fundamentalmente a sus propiedades oxidantes y a sus características paramagnéticas, frente a especies reductoras, el oxígeno puede llevar a cabo la oxidación inducida fotoquímicamente de las especies fluorescentes, con mayor frecuencia, la atenuación se produce debido a que el paramagnetismo del oxígeno molecular favorece el cruzamiento entre sistemas, lo cual conduce hasta el estado triplete. El cruce entre sistemas se produce mediante colisiones con especies excitadas y por formación transitoria de complejos de transferencia de carga. Por otra parte, el que la presencia de oxígeno favorezca el cruzamiento entre sistemas en muchas moléculas fluorescentes no significa que aumente la fosforescencia, pues el oxígeno es atenuador de estados tripletes. Debido a que el estado triplete tiene una vida más larga que el singulete, es más susceptible para colisionar con impurezas, tales como el propio oxígeno, u otras producidas por fotodescomposición del soluto.

1.4 Electroluminiscencia.

La electroluminiscencia es la emisión de luz por parte de un material cuando es sometido a la aplicación de un voltaje, también se refiere al fenómeno por el cual la energía eléctrica es convertida en energía luminosa por la recombinación de electrones y huecos en el material emisor, para dar lugar a la formación de un excitón.¹⁴ Posteriormente esta partícula libera la energía en forma de fotones, tal y como lo muestra la **Figura 2**. Mediante este principio operan los LED por lo que son llamados dispositivos electroluminiscentes.²

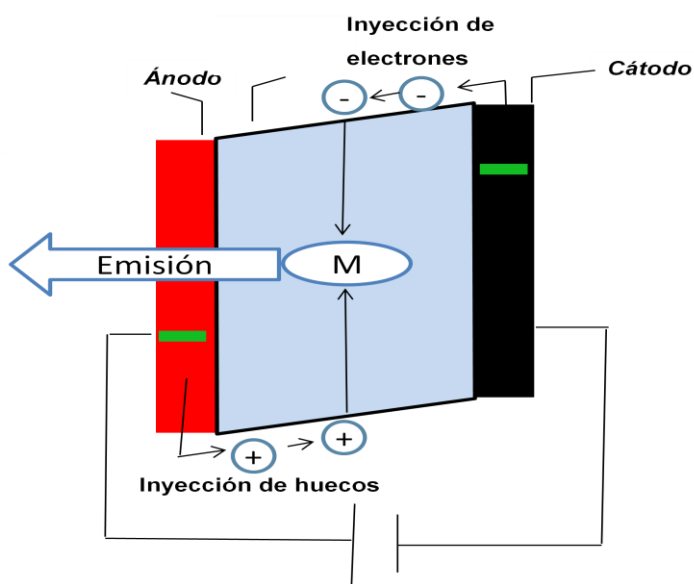


Figura 2. Mecanismo de conversión de energía eléctrica a luminosa.

Con la finalidad de cuantificar la intensidad de la fotoluminiscencia de un material, se calcula su rendimiento cuántico (Φ), este parámetro relaciona los fotones emitidos con respecto a los absorbidos en un material fotoluminiscente.

1.5 Constitución de un OLED.

La estructura básica de un OLED, consiste en una o más capas orgánicas semiconductoras situadas entre dos electrodos.⁷ Estos materiales orgánicos pueden ser polímeros o moléculas de tamaño pequeño. Por otro lado, el electrodo negativo (cátodo), está constituido por un metal o aleación de metales, mientras que el ánodo (electrodo positivo), es un conductor ópticamente transparente, de forma que la luz generada por el dispositivo pueda emitirse a través de su superficie.¹⁰ La estructura de un OLED se muestra en la **Figura 3**.

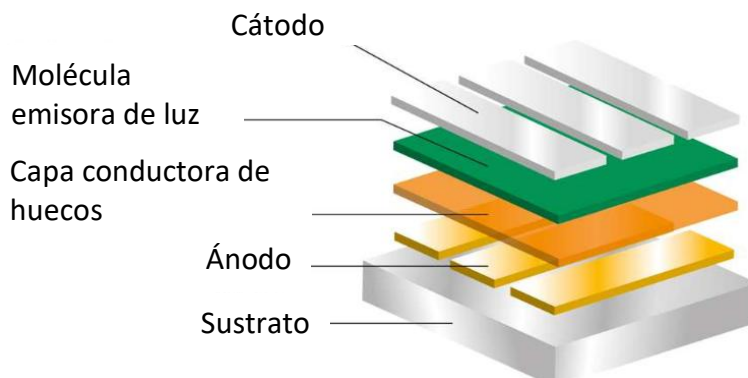


Figura 3. Estructura de un OLED.

El proceso de operación se basa en el paso de una corriente de polarización positiva, con la cual los huecos son inyectados desde el ánodo y los electrones desde el cátodo. Los portadores de carga se mueven a través de las capas de transporte (mediante un mecanismo de *hopping*) y se encuentran en la capa de emisión, donde se forman excitones (estados neutros excitados o pares electrón-hueco enlazados) que presentan una cierta probabilidad de decaer radiativamente.¹³

Para alcanzar una eficiencia elevada (número de fotones emitidos con respecto a electrones inyectados), las capas deben cumplir con ciertos requisitos. La capa de inyección de huecos (HIL) tiene que facilitar la inyección de huecos desde el ánodo a la capa de transporte de huecos (HTL). Esto puede lograrse eligiendo el nivel energético del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de forma que esté entre

el HOMO de la HTL y el potencial de ionización del ánodo. Los niveles HOMO y LUMO se tratan de forma análoga a las bandas de valencia y conducción en semiconductores inorgánicos y el nivel de vacío se supone alineado. La capa de transporte de huecos debe tener una alta movilidad de los mismos y debe impedir que los electrones procedentes del cátodo lleguen al ánodo.⁹ Las posiciones de los orbitales HOMO y LUMO de la capa de emisión (EML) deben posibilitar la inyección de huecos y electrones desde las capas vecinas. Adicionalmente, la eficiencia de fotoluminiscencia (la proporción de excitones recombinados de manera radiativa frente al total de excitones generados) del material emisor debe ser alta y la emisión debe estar desplazada hacia el rojo respecto a la absorción.

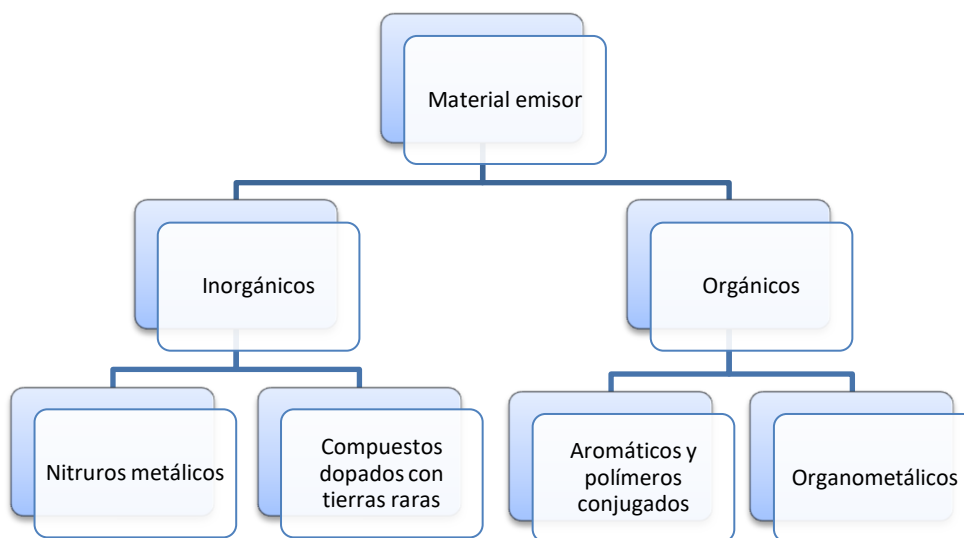
Para el caso de un dispositivo de una sola capa, cuando se aplica un campo eléctrico externo al dispositivo, el cátodo inyecta electrones a la película orgánica, mientras que, de forma simultánea, el ánodo extrae electrones, es decir “inyecta cargas positivas” a la película.^{5,6} En el interior de esta película orgánica, un electrón y una carga positiva (hueco) forman un excitón, el cual puede recombinarse emitiendo un fotón. La energía que transmite el fotón generado será la responsable del color de la luz emitida, que se detecta a través del electrodo transparente (ánodo).⁷ Para que este fenómeno pueda producirse, es necesario que el material orgánico que forma dicha película sea fluorescente o fosforescente. Los electrodos utilizados comúnmente son de $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$ (ITO) para el ánodo y metales como Mg, Al, Ca y Mg(Ag) para el cátodo.^{8,9}

1.6 Materiales emisores.

El material que más atención recibe en los dispositivos OLED es naturalmente aquel que genera la emisión. No obstante, en muchos casos, el material emisor de luz es una mezcla de dos o más materiales, que consta de al menos un material emisor electroluminiscente y un material anfitrión transportador de carga. Estos sistemas anfitrión-huésped son muy frecuentes en dispositivos optoelectrónicos.

La tendencia actual en la elaboración de OLED es utilizar como materiales emisores compuestos organometálicos, lo cual se debe principalmente a que presentan bandas de emisión estrechas, mayor intensidad de emisión y estabilidad.¹⁰ Sin embargo, el costo de la preparación de estos compuestos en la mayoría de los casos es alto y presentan estabilidad baja.

En el **Esquema 1** se muestra la clasificación de los principales materiales electroluminiscentes utilizados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.



Esquema 1. Clasificación de materiales electroluminiscentes.

1.7 Síntesis asistida por microondas.

La química verde se define como el desarrollo, diseño y aplicación de productos químicos y procesos para reducir o eliminar el uso y la generación de residuos o sustancias peligrosas. La química verde también incluye la reducción de otros impactos medioambientales, como la cantidad de energía usada durante el proceso químico.

Una de las técnicas empleadas en química verde es la síntesis química asistida por microondas, donde un gran número de publicaciones han demostrado claramente

que muchos tipos de reacciones en química orgánica se pueden llevar a cabo con éxito bajo irradiación de microondas, que con frecuencia conducen a tiempos cortos de reacción, rendimientos de reacción más altos, menor formación de subproductos, reacciones libres de disolvente, mayor economía atómica y mayor regioselectividad en las reacciones.

El calentamiento por microondas también se denomina calentamiento dieléctrico. Este fenómeno depende de la capacidad de un material específico (disolvente o reactivo) para absorber energía en forma de microondas y convertirla posteriormente en calor. Los recipientes empleados son transparentes a las microondas, por lo que la radiación pasa a través de las paredes directamente a todo el volumen de la reacción, lo que provoca un gradiente de temperatura inverso con respecto al calentamiento convencional, el cual es un método de transferencia de energía lento e ineficaz, ya que depende de las corrientes de convección y de la conductividad térmica de los materiales que deben penetrar; por lo tanto, la temperatura del tubo de reacción será mayor que la de la mezcla de reacción, lo anterior se muestra en la **Figura 4.**

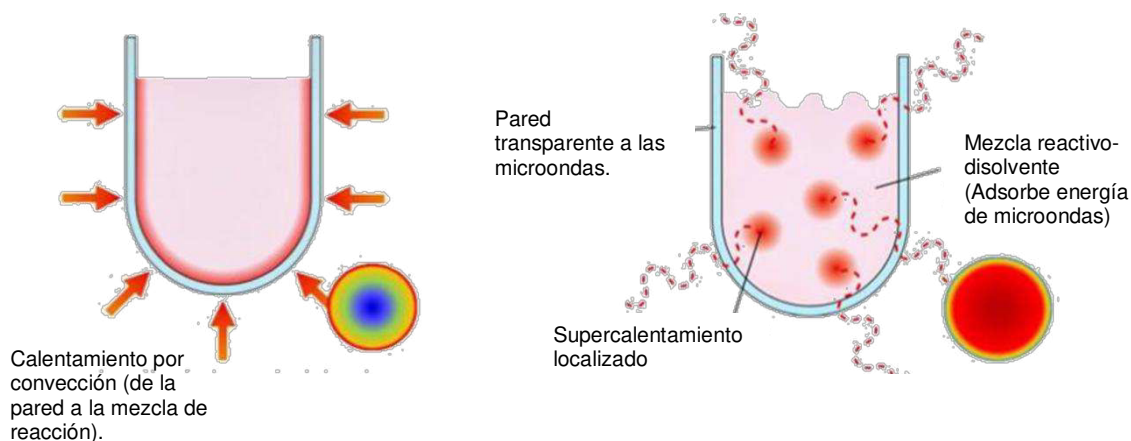


Figura 4. Calentamiento convencional contra microondas.

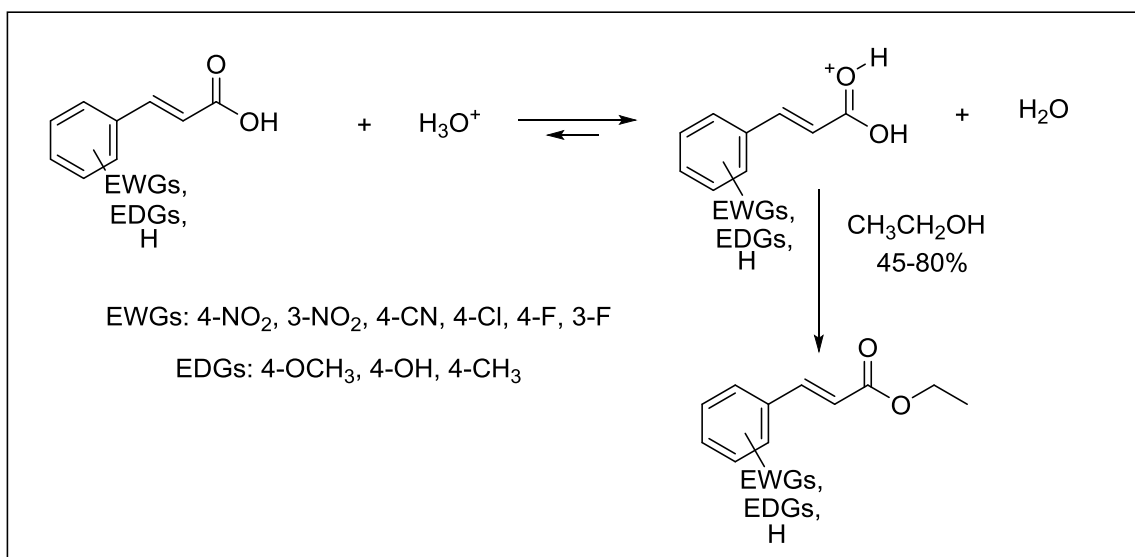
CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En el siguiente capítulo se describen y discuten los trabajos realizados en la síntesis de moléculas orgánicas de baja masa molecular que cuentan con las características necesarias para presentar propiedades fotoluminiscentes. Las síntesis de este tipo de moléculas sean llevado a cabo por metodologías convencionales, esto involucra un alto consumo energético y tiempos prolongados de reacción. Por ello, es importante obtener nuevas moléculas orgánicas de baja masa molecular, a un bajo costo y de una forma sencilla, que puedan ser utilizadas como capa emisora de luz dentro un OLED. En este sentido, diversos grupos de investigación han dedicado sus esfuerzos para sintetizar nuevas moléculas orgánicas con estas características.

2.1 Síntesis de ésteres α,β -insaturados.

En el año 2015 Rodrigues-Santos ¹⁶ y colaboradores reportaron la síntesis de ácidos cinámicos en ausencia de reactivos de acoplamiento partiendo de un ácido carboxílico y etanol, los autores describen una reacción que se lleva en dos pasos el primer paso es la esterificación del ácido carboxílico, para después llevar a cabo la estificación tipo Fisher obteniendo de esta forma los compuestos de interés como se muestra en el **Esquema 2**. Las reacciones se llevaron a cabo usando Etanol (EtOH) en medio ácido, en agitación a reflujo, en tiempos de reacción de 30 h, y generando rendimientos químicos entre 40% y 80%.

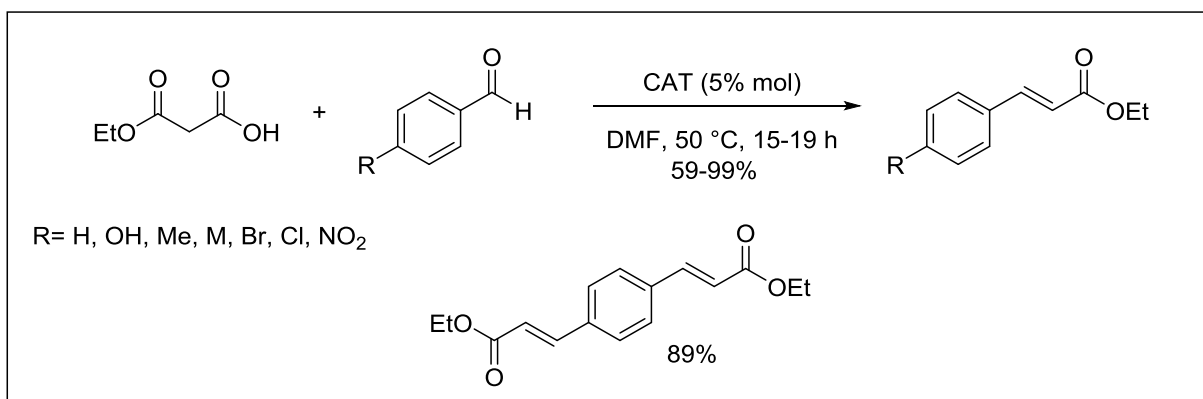


Esquema 2. Síntesis reportada por Rodrigues-Santos y colaboradores.

Los autores mencionan que un tiempo prolongado de reacción es de suma importancia para favorecer la formación de los compuestos con configuración tipo *trans*. Los autores mencionan que este tipo de compuestos cuentan con una gran variedad de aplicaciones y que se encuentran de forma natural en diferentes esencias, destacando en todo momento la potencial actividad anticancerígena. En el reporte los autores obtuvieron el valor de los niveles energéticos HOMO-LUMO de los compuestos sintetizados por medio de simulación teórica con el único fin de saber cuál era el cambio de los valores de los niveles HOMO y LUMO al cambiar los sustituyentes y la posición de cada uno de estos.

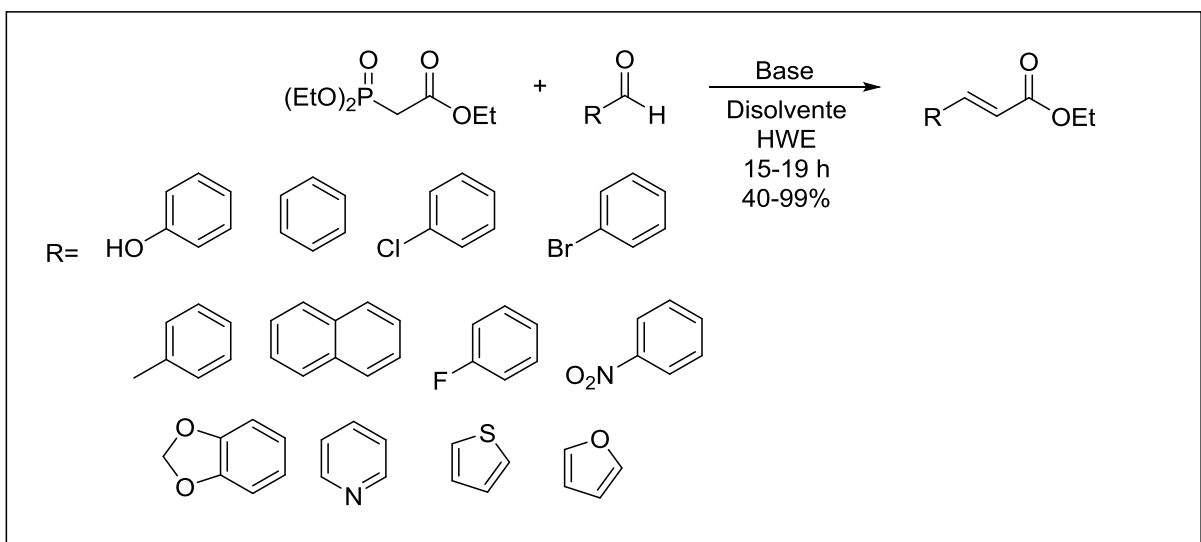
En 2011 Lu ¹⁷ y colaboradores reportaron la síntesis de ésteres α,β -insaturados, la cual consistió en hacer reaccionar fosfonoacetato de trietilo y diferentes aldehídos. Las reacciones se llevaron a cabo usando DMF (*N,N*-dimetilformamida) como disolvente en presencia de un catalizador, en agitación a temperatura de 50 °C, en tiempos de reacción de 15 a 19 h, generando rendimientos químicos entre 59% y 99% tal y como se muestra en el **Esquema 3**. En este reporte se llevó a cabo la preparación de uno de los compuestos a sintetizar en el presente proyecto de investigación, (éster **3c**) obteniendo un rendimiento químico del 89% después de 17 h de reacción, cabe resaltar que en este antecedente se obtienen elevados valores

de rendimiento, sin embargo, el consumo energético es mayor debido al tiempo prolongado de reacción.



Esquema 3. Síntesis reportada por Lu y colaboradores.

En 2008 Lebel ¹⁸ y colaboradores reportaron la síntesis de ésteres α,β -insaturados partiendo de una reacción Horner-Wadsworth-Emmons (HWE), la cual consistió en hacer reaccionar fosfonoacetato de trietilo y diferentes aldehídos; el **Esquema 4** muestra dicha metodología de reacción. Las reacciones se llevaron a cabo usando diferentes disolventes orgánicos en presencia de una base, en agitación a temperatura de reflujo, en tiempos de reacción de 15-19 h, generando rendimientos químicos entre 40% y 99%.

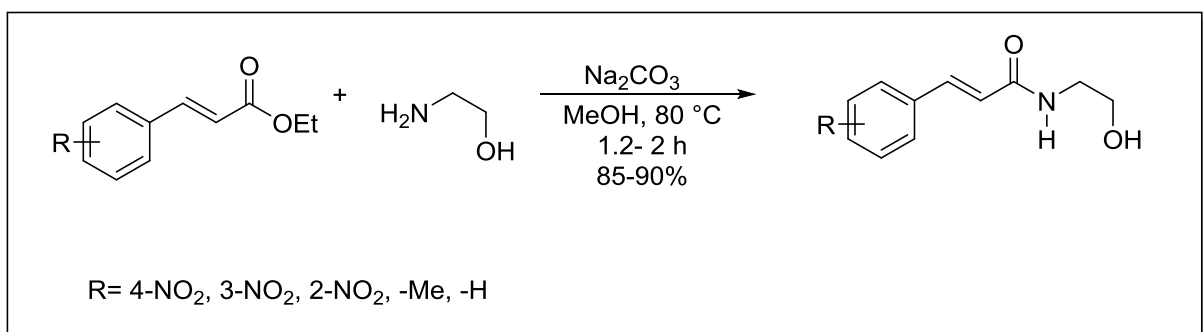


Esquema 4. Síntesis reportada por Lebel y colaboradores.

Con base en el análisis de los antecedentes de la síntesis de ésteres α,β -insaturados se propone una ruta de síntesis verde (HWE) asistida por irradiación en microondas con el fin de optimizar la ruta sintética.

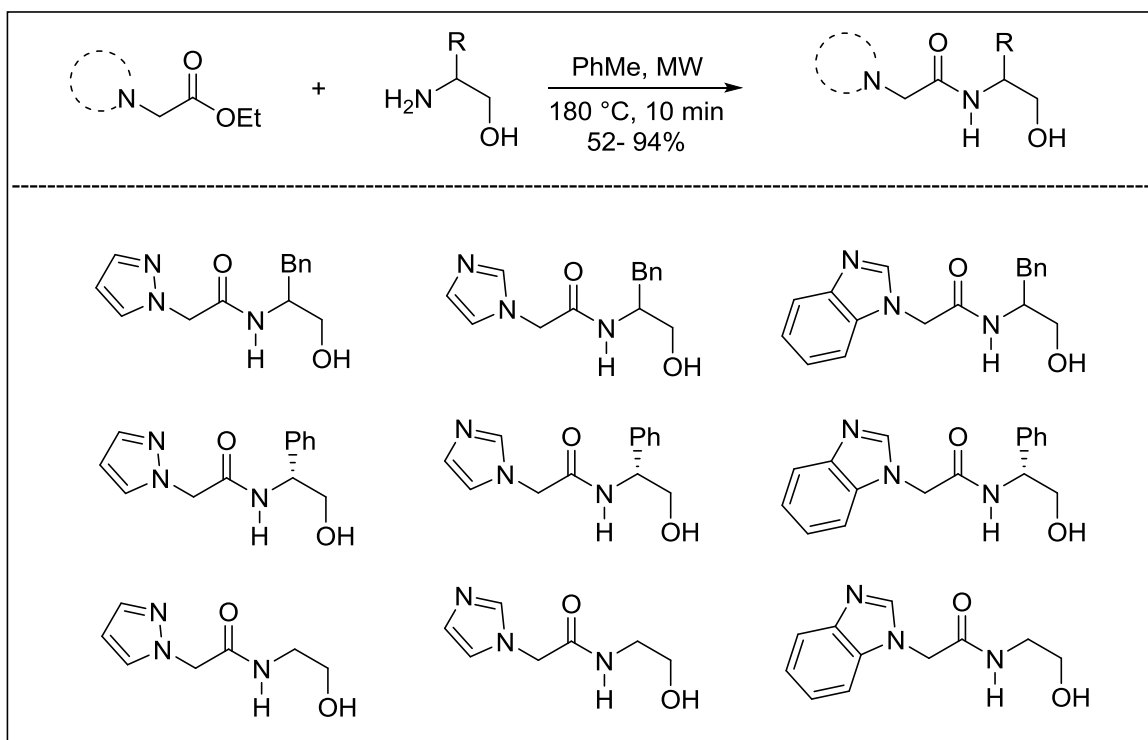
2.2 Síntesis de amidas α,β -insaturadas.

En 2013 Garg ¹⁹ y colaboradores sintetizaron *N*-(2-hidroxietil) cinamidas, usando cinamatos de metilo y aminoalcoholes en presencia de Na_2CO_3 , tal y como se muestra en el **Esquema 5**. Los autores establecieron que este tipo de reacciones se ven favorecidas cuando se realizan en presencia de bases débiles como el Na_2CO_3 . Esta aportación es de utilidad ya que sustituyen el uso de reactivos de acoplamiento. Los tiempos de reacción se encuentran entre 1.25 y 8 h y los rendimientos químicos en la mayoría de los casos fueron mayores al 80%.



Esquema 5. Síntesis reportada por Garg y colaboradores.

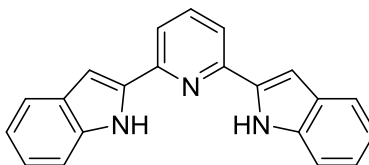
Por otra parte, en 2015 Hernández-Fernández²⁰ y colaboradores llevaron a cabo la preparación de amidas en ausencia de reactivos de acoplamiento usando, ésteres moderadamente activados, y aminoalcoholes; como se muestra en el **Esquema 6**. Las reacciones se llevaron a cabo usando (EtOH) como disolvente, y carbonato de potasio como base (K_2CO_3), en agitación asistida por irradiación de microondas a $180\text{ }^\circ\text{C}$, con tiempos de reacción 10 min, generando rendimientos químicos entre 52-94%. Este antecedente fue fundamental para llevar a cabo la síntesis de las amidas α,β -insaturadas propuestas en el proyecto.



Esquema 6. Síntesis reportada por Hernández-Fernández y colaboradores.

2.3 Moléculas orgánicas utilizadas en dispositivos OLED.

En 2015, Jian Li ²¹ reportó la síntesis de la dibenzoimidazolilpiridina (DBIP), una molécula orgánica pequeña con estabilidad térmica por debajo de los 350 °C y una masa molecular de 309.37 g/mol, su estructura se muestra en la **Figura 5**. Con esta misma molécula se fabricó un OLED que presentó un espectro de emisión correspondiente a luz blanca pura; sin embargo, esta emisión fue de intensidad baja. El autor menciona que la eficiencia del OLED puede ser optimizada modificando el diseño de la estructura del OLED tal y como se muestra en la **Figura 6**.



DBIP

Formula Molecular: $C_{21}H_{15}N_3$

Masa Molecular: 309.3720

Figura 5. Estructura y datos de la molécula DBIP

En el mismo año Kalyani y colaboradores reportaron algunas técnicas empleadas en el diseño y construcción de un OLED en estado sólido para iluminación. Así como las características de operación para el ahorro de energía, reducción del voltaje de activación, tiempo de degradación y el aumento del tiempo de vida del dispositivo, para su potencial aplicación y expansión en el campo de la iluminación. Los autores mencionan que la composición y la estructura de un OLED se ve relacionada directamente con el diseño del dispositivo, los autores describen las diferentes estructuras que puede presentar un OLED.

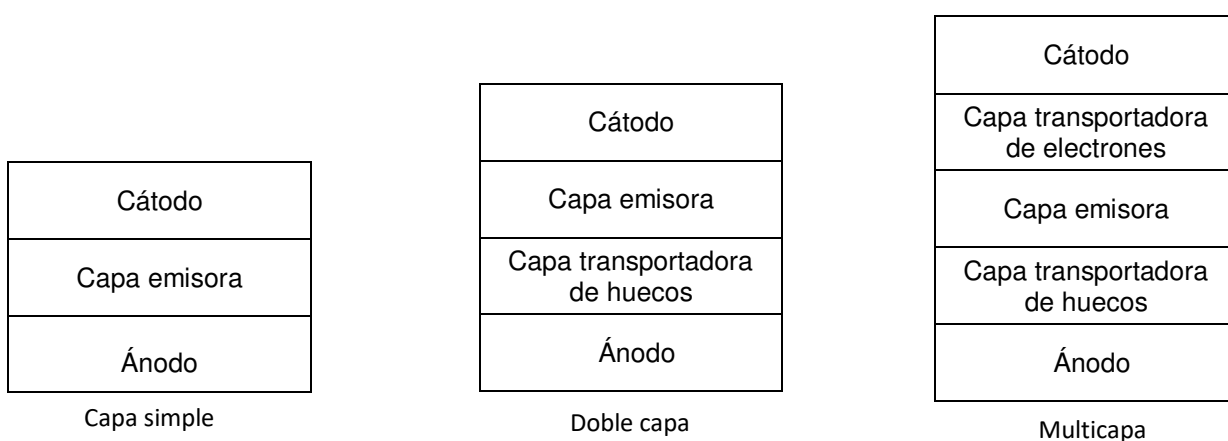


Figura 6. Constitución de OLED.

En este mismo trabajo de revisión los autores citan diversos compuestos de baja masa molecular que presentan rendimientos cuánticos con valor de 0.09 a 0.96, las moléculas utilizadas se muestran en la **Figura 7**. Con estas moléculas se elaboraron dispositivos tipo OLED, teniendo voltajes de trabajo entre 5 y 15 V, cabe resaltar que estas moléculas tienen en común el fragmento de carbazol, el cual es una materia prima de elevado costo, y para llegar a las moléculas finales se requiere una síntesis de varios pasos y tiempos de reacción prolongados.

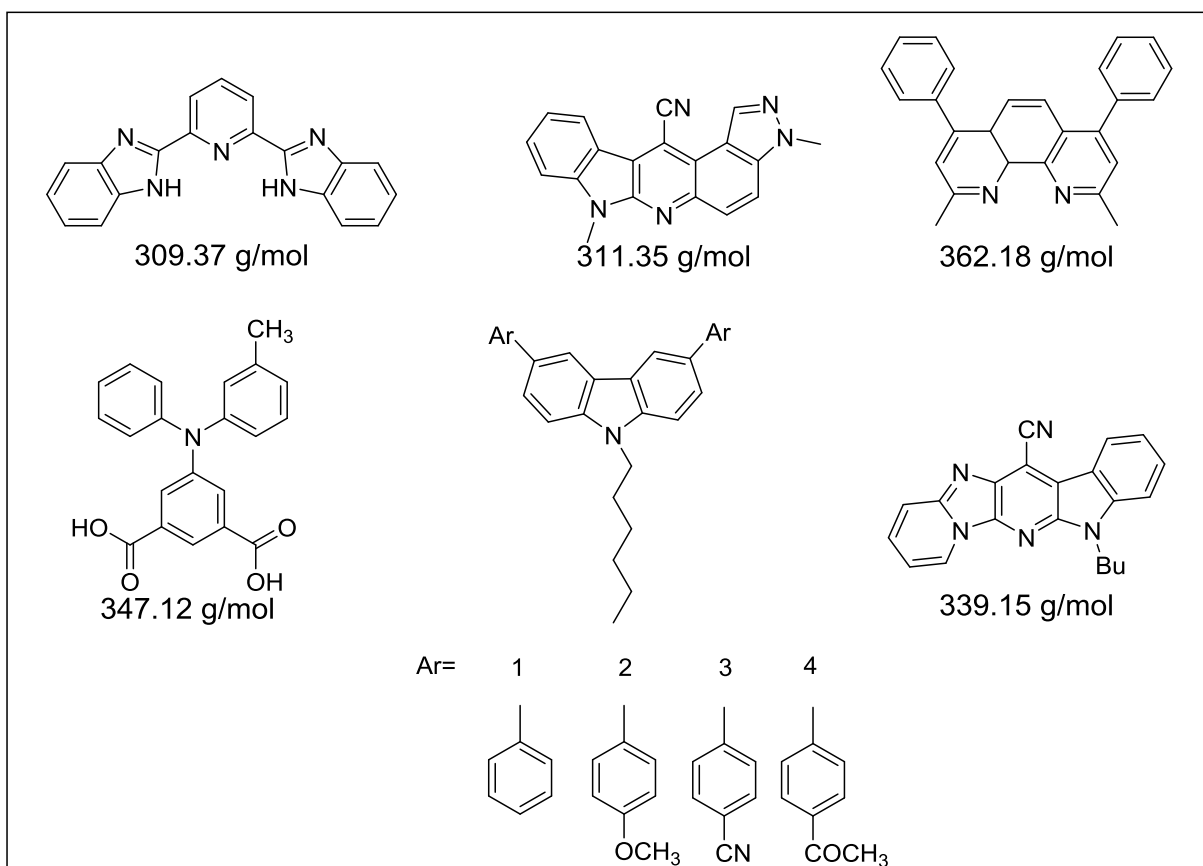


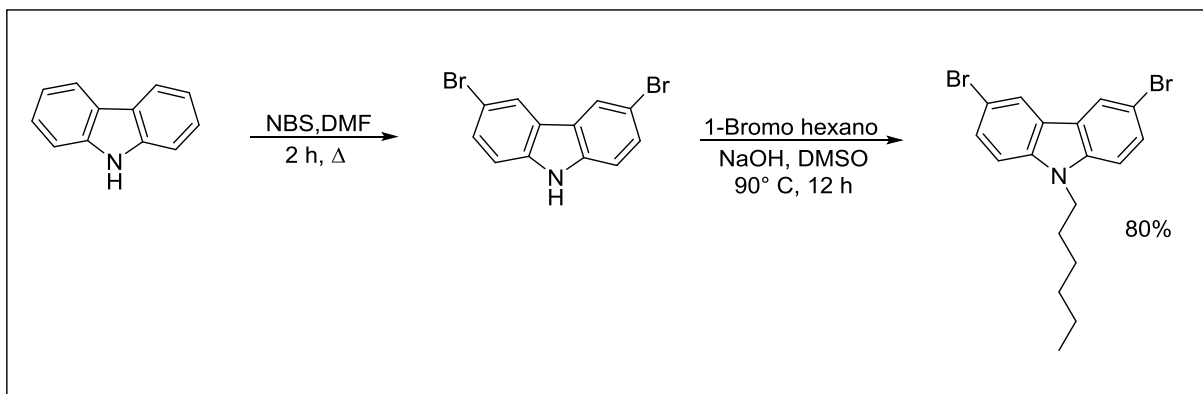
Figura 7. Moléculas empleadas como emisoras de luz en OLED.

En 2015, Mu ²² y colaboradores reportaron la obtención y caracterización de OLED de capa múltiple utilizando ITO/MoO₃ como ánodo, el cual fue depositado a través de evaporación térmica. Los autores realizaron experimentos en diferentes intervalos de temperatura con el fin de encontrar el valor óptimo para favorecer la morfología de la película orgánica. En el estudio se muestran las imágenes del análisis topográfico realizado por medio de microscopía de fuerza atómica, donde se muestra que la temperatura está directamente relacionada con la morfología de la película. Los autores mencionan que la morfología se encuentra directamente relacionada con el funcionamiento del dispositivo tipo OLED, con valores específicos para la rugosidad de cada una de las capas depositadas, estos valores varían dependiendo del depósito de la película, tomando en cuenta que la capa activa de un dispositivo tipo OLED es de 4 nm de rugosidad y con un espesor de 90-110 nm, siendo estos

valores los necesarios para que se pueda llevar a cabo la recombinación en la capa activa y consiguiente pueda existir una emisión de luz.

En 2014 Pordel ²³ y colaboradores presentaron un reporte sobre nuevos sistemas heterocíclicos *N*-alquil sustituidos. Mediante simulación por teoría funcional de densidad calcularon los niveles energéticos HOMO y LUMO de las moléculas propuestas como emisores dentro de un dispositivo OLED. Los autores mencionan la importancia de los valores absolutos y la diferencia entre estos niveles sobre las propiedades eléctricas y luminiscentes de las moléculas. Por lo tanto, los niveles energéticos de una molécula son un factor a considerar en el diseño de un OLED, ya que permiten conocer la diferencia entre el estado basal y el excitado, además la compatibilidad de la molécula con los materiales comúnmente utilizados en la fabricación de OLED. Por lo tanto, el conocer los valores de los niveles energéticos HOMO y LUMO de cada uno de los compuestos sintetizados es de gran importancia debido a que de esta forma se podrá seleccionar los materiales que se utilizarán para fabricar el OLED y definir su arquitectura.

En 2011 Agarwal ²⁴ y colaboradores reportaron la síntesis de derivados luminiscentes del *N*-hexilcarbazol la ruta de síntesis se describe en el **Esquema 7**, los derivados con sustituyentes diferentes presentaron diferencias significativas en sus niveles HOMO. Además, realizaron caracterizaciones fotofísicas y electroquímicas, se encontró que las moléculas presentaban buena luminosidad, estabilidad y voltaje de encendido dentro de un dispositivo OLED.



Esquema 7. Síntesis reportada por Agarwal y colaboradores.

Las moléculas sintetizadas presentaron rendimientos cuánticos de 0.09-0.67 y con estas moléculas se fabricaron OLED, utilizando en la capa activa solo los compuestos que presentaron rendimiento cuántico mayor a 0.2, entre los dispositivos fabricados solo tres fueron los que tuvieron emisión teniendo un voltaje de operación de 8 V.

2.4 Análisis crítico.

Se han reportado diversos compuestos obtenidos mediante rutas sintéticas basadas en métodos convencionales, los cuales presentan las siguientes desventajas:

- Alto consumo energético.
- Tiempos de reacción prolongados.
- Uso excesivo de disolventes.
- Reacciones con subproductos.
- Uso de materias primas de alto costo (carbazol).
- Materias primas limitados a disponibilidad comercial.
- Rutas de síntesis que ocurren en diferentes pasos y por consiguiente el rendimiento químico final del producto se ve afectado.
- Uso de metodologías de alto costo, en la elaboración de OLED (deposición por evaporación).

2.5 Aportación científica.

Se propone la síntesis, utilizando irradiación por microondas, de amidas y ésteres α,β -insaturados para su aplicación en OLED. Se espera que los derivados presenten niveles energéticos HOMO y LUMO significativamente diferentes. La **Figura 8**, muestra las moléculas propuestas como emisoras de luz dentro de un OLED.

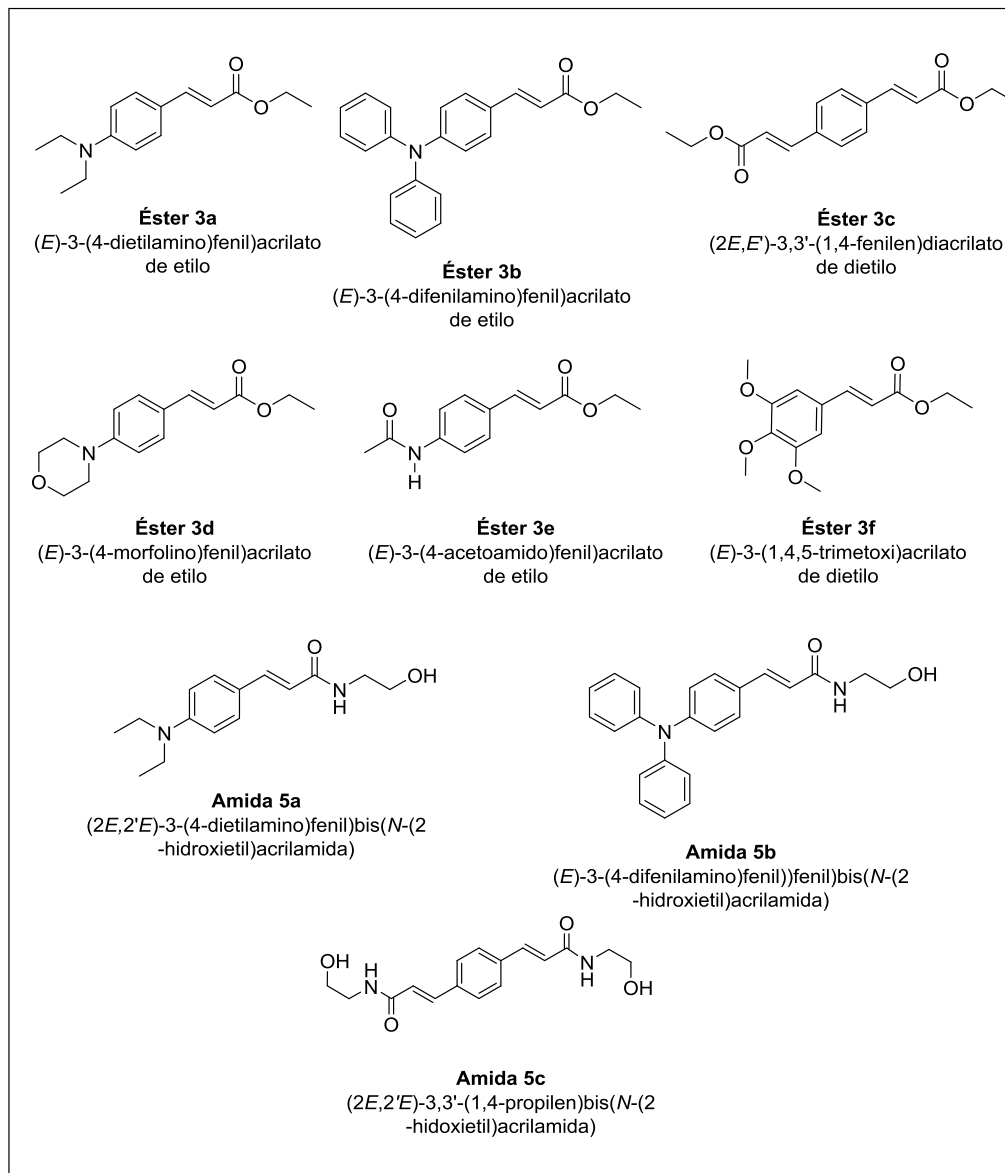


Figura 8. Amidas y ésteres α,β -insaturados propuestos como moléculas emisoras de luz en un dispositivo OLED.

2.6 Hipótesis.

- Las amidas **5a-c**, y los ésteres **3a-f**, α,β -insaturados presentan propiedades fotoluminiscentes ($\Phi > 0.1$) y electroluminiscentes ($E < 15$ V) que permiten su aplicación en diodos orgánicos emisores de luz.

2.7 Objetivo General.

- Sintetizar las amidas **5a-c** y los ésteres **3a-f** α,β -insaturados con propiedades luminiscentes y utilizarlos en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz.

2.8 Objetivos Particulares.

- Sintetizar las amidas **5a-c** y los ésteres **3a-f** α,β -insaturados partiendo de una reacción Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) asistida por irradiación de microondas.
- Caracterizar estructuralmente las moléculas obtenidas por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN ^1H y ^{13}C), espectroscopía de infrarrojo (IR) y espectrometría de masas de alta resolución (EMAR).
- Evaluar las propiedades fotoluminiscentes de las moléculas, mediante espectrofotometrías de UV-Vis y fluorescencia; y calcular el rendimiento cuántico (Φ).
- Determinar la estabilidad térmica de los compuestos obtenidos mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA).
- Determinar los niveles energéticos HOMO y LUMO, de los compuestos orgánicos que presenten $\Phi > 0.1$, mediante voltamperometría cíclica.
- Fabricar un OLED utilizando dentro de la capa emisora el compuesto que presente mayor rendimiento cuántico; determinando el espesor y la morfología de cada una de sus capas mediante perfilometría óptica y microscopía de fuerza atómica (AFM), respectivamente.
- Evaluar las propiedades electroluminiscentes del compuesto en el OLED.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Equipos y materiales.

La síntesis de los ésteres y amidas α,β -insaturados se realizó con material y equipo de las instalaciones del Laboratorio de Química Industrial ubicado en el 3er piso del edificio del CELAES de la FCQ de la UANL.

Para la cromatografía en capa fina se emplearon cromatofolios de gel de sílice TLC Silicagel 60 con un espesor de 0.2 mm sobre soporte de aluminio y se revelaron utilizando luz ultravioleta y vapores de yodo. La purificación de los compuestos se realizó por cromatografía flash utilizando el equipo Isolera One con diferentes columnas. Las proporciones del disolvente empleadas como eluente se indican en cada caso.

3.2 Reactivos.

Disolventes.

Desarrollo de Especialidades Químicas S.A. de C.V. Acetato de etilo, Hexano y Metanol grado industrial, los cuales fueron destilados para su posterior uso. Etanol y Cloro benceno absoluto sin ningún tipo de tratamiento previo.

Reactivos.

Los reactivos empleados en la síntesis de los compuestos, el grado de pureza y proveedor se muestran a continuación.

Nombre (% pureza)	Proveedor
4-Difenilaminobenzaldehído (99%)	Sigma Aldrich
4-Dietilaminobenzaldehído (97%)	Sigma Aldrich
Tereftaldehído (99%)	Sigma Aldrich
4-Acetamidobenzaldehído (98%)	Sigma Aldrich
4-Forfolinbenzalaldehído (98%)	Sigma Aldrich
4-Metoxibenzaldehído (99%)	Sigma Aldrich
Etanolamida (98%)	Sigma Aldrich
Carbonato de potasio (97%)	Desarrollo de Especialidades Químicas
Fosfonato de trietilo (98%)	Sigma Aldrich
ITO	Delta technologist limited
PEDOT:PSS	Heraeus precios metals
Fields-metal	Kurt J. Lesker company
PFN	Sigma Aldrich

3.3 Justificación de las técnicas a utilizar.

3.3.1 Punto de fusión.

El estudio de punto de fisión se refiere a la temperatura en la cual una materia que se encuentra en estado sólido, pasa a estado líquido, esta propiedad no está ligada a la cantidad de materia que se transforma. Las mediciones del punto de fusión de los compuestos sintetizados se llevaron a cabo en un equipo Electrothermal 1101.

3.3.2 Espectroscopia por infrarrojo IR.

La radiación infrarroja presenta justamente las frecuencias que corresponden a las de las vibraciones de estiramiento y de flexión en las moléculas orgánicas. Los límites de números de onda para la radiación infrarroja son de 4000 a 600 cm^{-1} .

Esta región es un poco menor que la “región del rojo” de la luz visible. Cuando una molécula es irradiada con una frecuencia que coincide con exactamente la de uno de sus modos de vibración, la molécula absorbe energía; ello permite que los enlaces se estiren y se flexionen un poco más. Si se determinan en forma experimental los números de onda de la energía que absorbe determinado compuesto, se puede indicar qué clases de enlaces tiene dicho compuesto. Los espectros de los ésteres y amidas sintetizados se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo FT-Thermo Nicolet 380.

3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .

El análisis de RMN de ^1H y ^{13}C depende de la absorción de energía cuando el núcleo de un átomo es excitado de su estado de espín de baja energía a uno de mayor energía. Con base en los desplazamientos químicos, constantes de acoplamiento, multiplicidad e integrales, se obtuvo información sobre las señales correspondientes a los protones y carbonos de las estructuras esperadas, en cada uno de los pasos de síntesis.

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se obtuvieron en un equipo de RMN Varian de 400 MHz. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en partes por millón (ppm) con respecto al patrón interno de tetrametilsilano (TMS), las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz). La multiplicidad de las señales se denotó con las siguientes abreviaturas: **s** para indicar una señal simple, **d** para indicar una señal doble, **dd** para indicar una señal doble de dobles, **t** para indicar una señal triple, **c** para indicar una señal cuádruple, **m** para indicar una señal múltiple, y sistema AB para determinar la posición de los sustituyentes en un anillo aromático. Las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado (CDCl_3) y metanol deuterado (CD_3OD), lo cual se indica en cada caso.

3.3.4 Espectrometría de masas.

La espectrometría de masas es una técnica analítica que nos permite elucidar estructuras químicas, se basa en la medición de la relación masa/carga de especies moleculares. La detección de los fragmentos requiere de la generación de especies cargadas eléctricamente, lo cual se logró por bombardeo de átomos rápidos (FAB). La medición de la relación masa/carga nos permite también saber el peso molecular exacto de la molécula. El análisis por espectrometría de masas de baja resolución nos permitió identificar la presencia del ion molecular correspondiente a la masa molecular del compuesto deseado.

3.3.5 Espectroscopia de ultravioleta visible UV-VIS.

Esta técnica proporciona información acerca de compuestos que tienen enlaces dobles conjugados. La luz ultravioleta y la luz visible tienen justo la energía adecuada para causar una transición electrónica en una molécula, esto es, para promover a un electrón desde un orbital molecular a otro de mayor energía. Dependiendo de la energía necesaria para efectuar la transición electrónica, una molécula absorberá luz ultravioleta o luz visible. La luz ultravioleta es radiación electromagnética con longitudes de onda que van de 180 a 400 nm. Los espectros de absorción en ultravioleta visible de los compuestos sintetizados se midieron en disolución a temperatura ambiente con un espectrómetro UV-VIS Varian modelo CARY 100.

3.3.6 Espectroscopia de fluorescencia.

La luz emitida por una molécula a partir de su estado singulete en su nivel vibracional más bajo, S_1 , corresponde a la diferencia de energía de éste con respecto a un nivel vibracional S_0 . Se espera un espectro de energía de los fotones que fluorescen, la longitud de onda corresponde a la transición radiativa de S_1 a S_0 .

Esta es la transición de energía más grande y es la diferencia de energía entre estos dos estados. Los espectros de luminiscencia de los ésteres y amidas fueron

obtenidos a una concentración de 1×10^{-5} molar (M) a temperatura ambiente con un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer Modelo LS55.

3.3.7 Voltamperometría cíclica.

El análisis por voltamperometría cíclica, es la respuesta de corriente en un electrodo estacionario colocado en una solución no agitada, la cual es provocada por una señal de potencial en forma de onda triangular, el potencial varía primero linealmente frente a un electrodo de Calcomel saturado. Cuando se alcanza el valor máximo, el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original. A una velocidad de barrido establecida en ambas direcciones, este ciclo de excitación se repite varias veces. Los voltamperogramas de los ésteres y amidas se determinaron a diferentes velocidades de barrido, utilizando una disolución de 10^{-3} M en acetonitrilo con electrolito soporte TBAPF₆ (hexaflorofosfato de tetrabutilamonio) 10^{-1} M, en una celda de tres electrodos: carbono como electrodo de trabajo, platino como auxiliar y Ag/AgCl como referencia; lo anterior en un potencióstato galvanostato Epsilon (BAS).

3.3.8 Análisis termogravimétrico.

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los análisis térmicos se realizaron en un analizador térmico TA-instruments SDT2960 en una atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, utilizando alúmina como referencia.

3.3.9 Recubrimiento por *spin-coating*.

Es una técnica, que consiste en aplicar uniformemente capas finas sobre sustratos planos. Se deposita una cantidad sobre un sustrato y se rota éste a gran velocidad para distribuir uniformemente esta capa por fuerza centrífuga. La rotación continúa hasta que el fluido se desplaza hasta los bordes del sustrato, y hasta que se consigue el espesor de capa deseado. El disolvente utilizado en la técnica normalmente es volátil y se evapora, el espesor depende de la velocidad de giro, el material depositado y el disolvente. La obtención de películas para llevar a cabo la formación del OLED, tanto del polímero conductor (PEDOT:PSS) como de los ésteres **3a**, **3b** y el PFN se realizó en un equipo de *spin-coating*, modelo WS-400-6NPP.

3.3.1 Microscopia de fuerza atómica.

Es una técnica con la cual se determina la topografía de una muestra, por medio de una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de 200 μm . Esta técnica es útil para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas.

Los análisis de microscopía de fuerza atómica se realizaron en un equipo Nanosurf modelo AA3000 en modo de contacto para determinar el grosor de las películas formadas por la técnica de *spin-coating*.

3.4 Manejo y disposición de residuos.

Para la disposición de los residuos generados se siguió el programa de disposición de residuos implementado por la FCQ de la UANL, ilustrado en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Disposición de residuos en FCQ-UANL.

Colector A	Colector C	Colector D
<i>Soluciones salinas</i>	<i>Tóxicos e inflamables</i>	<i>Tóxicos e inflamables</i>
Soluciones de sales inorgánicas, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y sales inorgánicas.	Combinaciones orgánicas no halogenados líquidas, bases orgánicas y aminas, disolventes orgánicos no halogenados.	Combinaciones orgánicas halogenados líquidas, bases orgánicas y aminas, disolventes orgánicos halogenados

3.5 Propiedades fotoluminiscentes de la amida **5b** y ésteres **3a-f**

La fotoluminiscencia de las amidas **5a-c** y de los ésteres **3a-f** se realizó mediante un espectrofotómetro de luminiscencia determinado los espectros de emisión en disolución a una concentración 10^{-5} M; la longitud de excitación (λ_{exc}) empleada en las disoluciones fue determinada a partir de sus espectros de UV-Vis.

Adicional a este estudio se determinó la fotoluminiscencia de la amida **5b** y los ésteres **3a-f** en la película, con la finalidad de obtener los espectros de emisión y absorción de cada compuesto, para la obtención de esta película se colocaron 10 mg de cada compuesto en 1 mL de clorobenceno, el depósito de los materiales fue utilizando la técnica por *spin-coating*, a 1200 rpm durante 1 min, colocando 60 μL de cada compuesto en solución en un sustrato de vidrio de 2 cm x 2 cm.

3.6 Rendimiento cuántico (ϕ) de las amidas **5a-c** y ésteres **3a-f**.

El rendimiento cuántico de las amidas **5a-c** y de los ésteres **3a-f** que presentaron fotoluminiscencia se determinó con la siguiente fórmula:

$$\phi_X = \left(\frac{A_R}{A_X} \right) \left(\frac{E_X}{E_R} \right) \left(\frac{n_X}{n_R} \right)^2 \phi_R$$

donde “*A*” es la absorbancia en la longitud de onda de excitación, “*E*” es el área bajo la curva de emisión corregida y “*n*” es el índice de refracción del disolvente empleado en la determinación del rendimiento cuántico.²³ Los subíndices R y X son para identificar a la sustancia utilizada como referencia (sulfato de quinolina) y los compuestos analizados, respectivamente.

3.7 Propiedades electroluminiscentes de las amidas 5a-c y ésteres 3a-f.

La electroluminiscencia de los compuestos sintetizados se determinó a partir del dispositivo electroluminiscente tipo OLED que fue elaborado con los compuestos que presentaron las mejores propiedades térmicas, fotoluminiscentes y electroquímicas en comparación con los demás, siendo los materiales moleculares **3a** y **3b**.

3.8 Voltamperometría cíclica.

El estudio por voltamperometría cíclica se realizó para determinar los valores energéticos HOMO y LUMO de los compuestos que presentaron fotoluminiscencia. Dicho análisis fue realizado a partir de una disolución de los compuestos a una concentración de 10^{-3} M en clorobenceno utilizado TBAPF₆ (hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) como electrolito soporte a una concentración de 10^{-1} M y una celda con tres electrodos: carbono como electrodo de trabajo, platino como auxiliar Ag/AgCl como referencia. El valor energético de los orbitales HOMO se determinó, a partir del potencial de ionización (PI), con la siguiente fórmula:

$$E_{HOMO} = -e \cdot (E^{ox} + 4.4)$$

Dicho potencial se obtiene cuando comienza la oxidación en el voltamperograma, el valor energético de los orbitales LUMO se determinó utilizando la energía de banda prohibida (*E_g*), la cual se obtuvo de los espectros de absorción de UV-Vis, y los valores energéticos obtenidos en los voltamperogramas cíclicos con la siguiente fórmula, donde *E_g*= 1240/*λ*(nm).

$$E_{LUMO} = E_g + E_{HOMO}.$$

3.8 Fabricación del dispositivo electroluminiscente tipo OLED.

Para la fabricación del dispositivo OLED, se comenzó con la limpieza del (ITO: $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$), la deposición de las capas que conforman el dispositivo y por último el encendido del los dispositivos.

3.8.1 Limpieza del cátodo ITO.

El ITO utilizado para la fabricación del OLED fue nuevo, aun así se llevo a cabo la limpieza con el fin de asegurar que la superficie a depositar se encuentre libre de impurezas, el proceso empleado para la limpieza del ITO se describe a continuación.

1. El sustrato se lavó con detergente en líquido y agua desionizada en un baño de ultrasonido por 30 min, después se enjuagó con agua desionizada.
2. Los sustratos se colocaron en EtOH, se repitió el mismo procedimiento anteriormente descrito, después se enjuagó con EtOH.
3. Después de enjuagar con EtOH se agregó acetona, se repitió el mismo proceso de lavado en ultrasonido, después los sustratos se lavaron con acetona.
4. Los sustratos limpios se secaron con aire a presión, los sustratos se colocaron en una caja Petri.
5. Los sustratos se llevaron a un tratamiento con plasma por 10 min, de esta forma se asegura que el ITO se encuentra libre de impurezas.

3.8.2. Deposición de la capa transportadora de huecos, material emisor, capa transportadora de electrones y cátodo.

3.8.2.1. Deposición de la capa transportadora de huecos por *spin-coating*.

El material transportador de huecos, poli(3,4-etilendioxitiofeno) poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS), se colocó en un baño de ultrasonido durante 15 min, terminado el tiempo el material se hizo pasar por una pipeta Pasteur que tenía una trampa de algodón, posteriormente se realizó el depósito del material a una velocidad de 5,000 rpm durante 1 min. Después, se realizó un tratamiento térmico a 120 °C durante 30 min.

3.8.2.2 Deposición del material emisor por *spin-coating*.

Para la deposición de los ésteres **3a** y **3b**, se preparó una disolución del compuesto pesando 40 mg y se disolvieron en 1 mL de clorobenceno; posteriormente, se realizó el depósito de la capa activa del OLED de la siguiente manera:

1. Se recubrió el ITO, que tiene el depósito del PEDOT:PSS, con la solución preparada del compuesto **3a** y **3b**.
2. Se realizó el proceso de spin-coating a una velocidad de 3000 rpm durante 1 min, obteniendo de esta forma una película uniforme.
3. Al sustrato se le realizó un tratamiento térmico a 60 °C durante 30 min.

3.8.2.3 Deposición de la capa transportadora de electrones.

El material transportador de electrones, Poli[(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimetilaminolpropil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] PFN, el depósito del material se realizó a una velocidad de 6,000 rpm durante 1 min terminado el depósito, se realizó un tratamiento térmico a 80 °C durante 10 min.

3.8.2.4. Deposición del cátodo.

El cátodo utilizado fue *fields metal* (bismuto 32.5%, indio 51%, estaño 16.5%), el proceso de deposición del cátodo se describe a continuación:

1. Se colocó *fields metal* en una parrilla de calentamiento a 90 °C para su fundición.
2. El sustrato se cubrió con cinta adhesiva, haciendo en la cinta una perforación, y cubriendo todo el sustrato.
3. Una vez cubierto el sustrato con cinta adhesiva, se depositó por goteo *fields metal* sobre la perforación.

3.8.2.5. Encendido del OLED

Los dispositivos construidos se sometieron a diferentes potenciales eléctricos con una fuente de poder de voltaje directo para determinar el voltaje de encendido del dispositivo eléctrico.

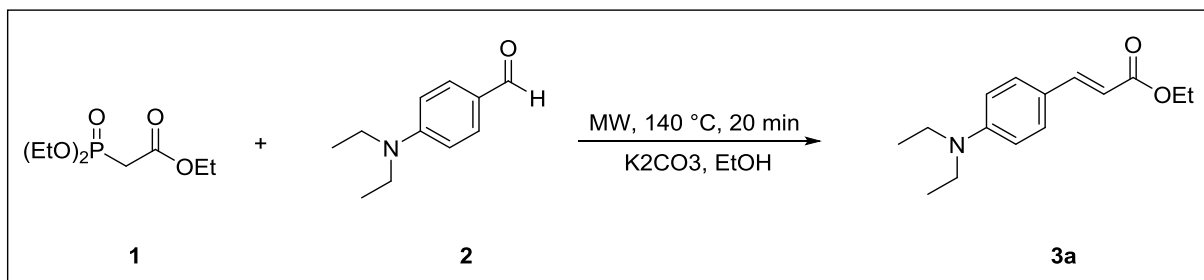
CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presente sección se realiza la discusión de resultados derivados de la caracterización de los compuestos sintetizados, así como los correspondientes para la determinación de las propiedades luminiscentes que sirvieron como base para la selección de las moléculas que se utilizaron en la elaboración de los dispositivos tipo OLED.

4.1 Síntesis y caracterización del éster **3a** (*E*)-3(4-dietilamino)fenil)acrilato de etilo.

Para llevar a cabo la preparación del éster **3a**, se hizo reaccionar el fosfonoacetato de trietilo **1** (1 Eq), con 4-dietilaminobenzaldehído **2** (0.8 Eq) utilizando carbonato de potasio (1 Eq) como base y etanol (EtOH) como disolvente, empleando irradiación de microondas a 140 °C por 20 min. Generando el compuesto deseado con un rendimiento químico del 78%. Después de su purificación por cromatografía en columna la ruta sintética se muestra en el **Esquema 8**.



Esquema 8. Síntesis del éster **3a**.

El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y una mezcla de disolventes AcOEt:Hex (6:4, v/v) como fase móvil, obteniendo de esta forma el éster **3a** con un factor de retención (R_f) de 0.82 en cromatografía en capa fina tal como se observa en la **Figura 9**.

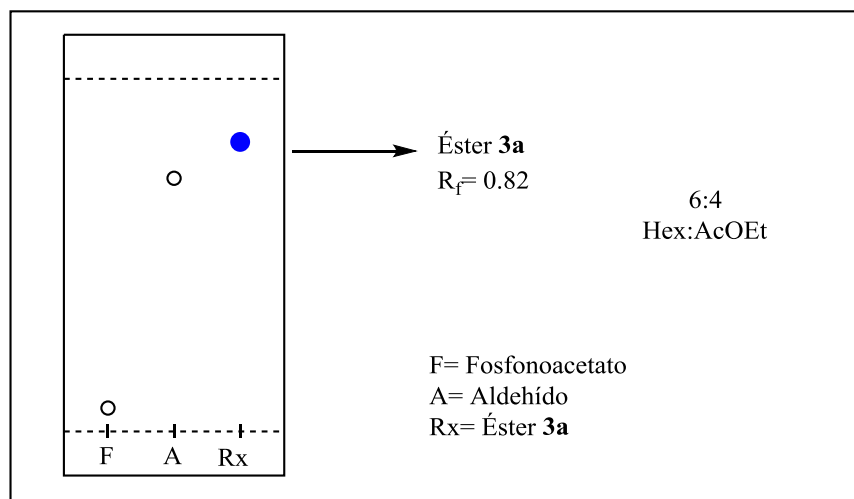


Figura 9. Cromatografía en capa fina para la síntesis del éster **3a**.

Terminada la síntesis y purificación del éster **3a** el siguiente paso fue llevar a cabo la caracterización estructural de dicho compuesto por espectroscopia de infrarrojo (IR) resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas.

IR: (cm^{-1}) 1143, 1254 ν (C-O-C); 1520 ν (C=C); 1698 ν (C=O); 2898, 2931, 2973 ν (C-H)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 1.17 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$), 1.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 3.38 (c, $J = 7.1$ Hz, 4H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$), 4.23 (c, $J = 7.1$ Hz, 2H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$), 6.19 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, $\text{CHC}=\text{O}$), 6.62 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.39 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.61 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, CHC_6H_4)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 12.6 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$, 14.4 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$, 44.4 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$, 60.0 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$, 111.2, 111.8, 121.4, 130.0, 145.2, 149.3, 168.0 (C=O).

EMAR (FAB^+) calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 247.16; encontrando $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 247.

El espectro de IR del éster **3a** se muestra en la **Figura 10**. En el espectro se pueden observar las bandas características del compuesto a 1157 cm^{-1} la banda del estiramiento del enlace C-O-C y la banda característica del estiramiento del grupo carbonilo de un éster a 1703 cm^{-1} .

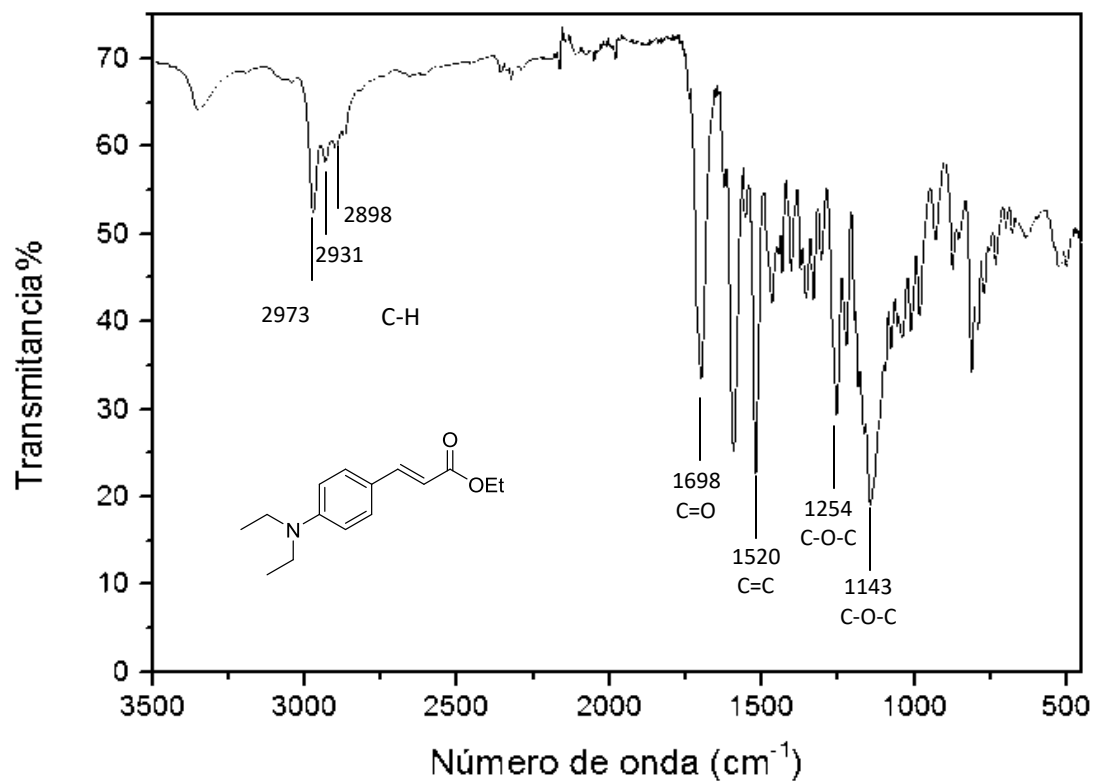


Figura 10. Espectro de IR del éster **3a**.

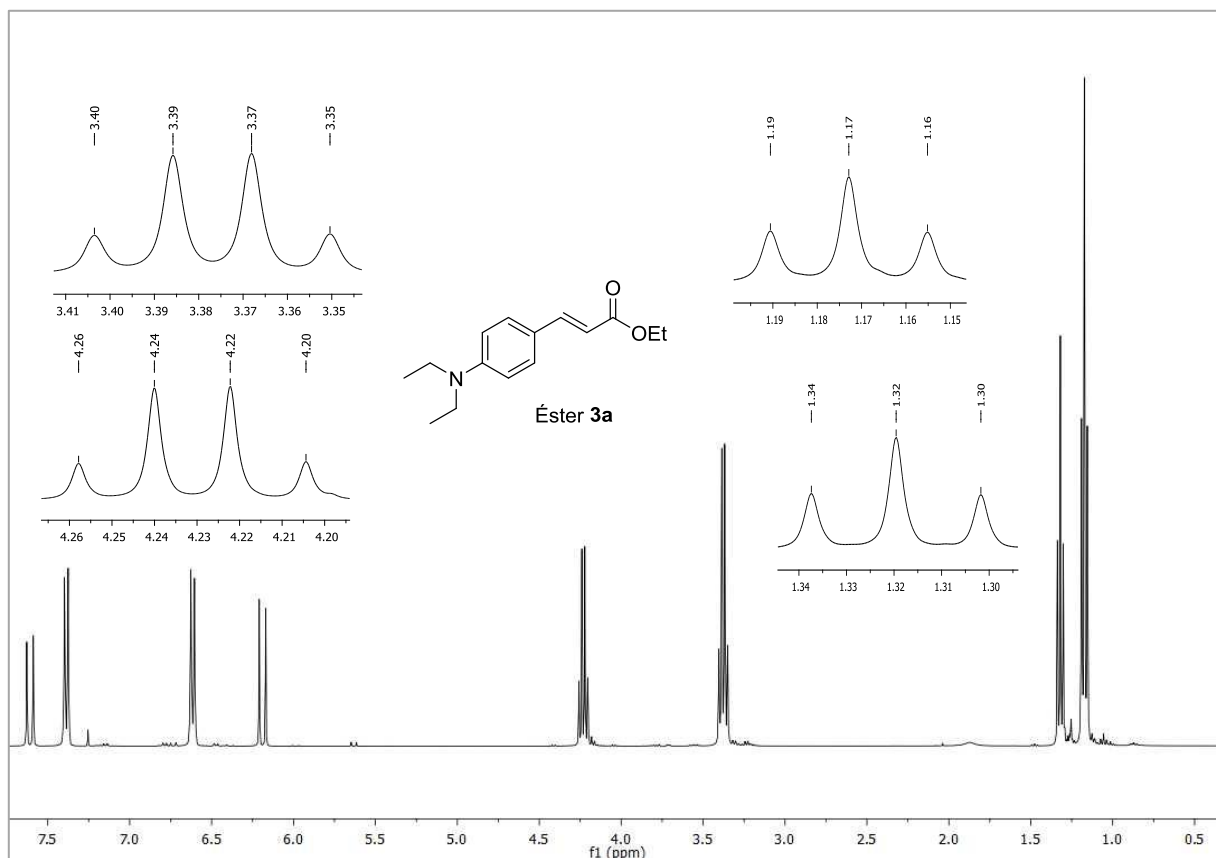


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del éster **3a**

En el espectro de RMN de ^1H del éster **3a** se puede observar una señal a 1.17 ppm una señal triple que integra para seis protones correspondientes al $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_\text{N}$, a 1.32 ppm una señal triple que integra para tres protones asignada al grupo $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, la señal en forma de cuarteto a 3.38 ppm integra para cuatro protones y corresponde al $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_\text{N}$, a 4.23 ppm una señal en forma de cuarteto que integra para dos protones asignada al grupo $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, las dos señales en 6.19 (doble) y 7.61 (doble) corresponden a la instauración $(\text{CHC}=\text{O})$, con una constante de acoplamiento de 16 Hz característica de un acoplamiento en posición *trans*, por último las señales de 6.62 y 7.39 ppm son correspondientes a los protones del anillo aromático cada una integra para dos protones, y son características para sistemas aromáticos 1,4 disustituidos, en la **Tabla 2** se resumen los datos.

Tabla 2. Datos de RMN ^1H del éster **3a**.

δ (ppm)	señal	Integra	J (Hz)	Asignación
1.17	t	6H	7.1	$(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{N}$
1.32	t	3H	7.1	OCH_2CH_3
3.38	c	4H	7.1	$(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{N}$
4.23	c	2H	7.1	OCH_2CH_3
6.19	d	1H	15.9	$\text{CHC}=\text{O}$
6.62	d	2H	8.9	H_{arom}
7.39	d	2H	8.9	H_{arom}
7.67	d	1H	15.9	$\text{CHC}=\text{O}$

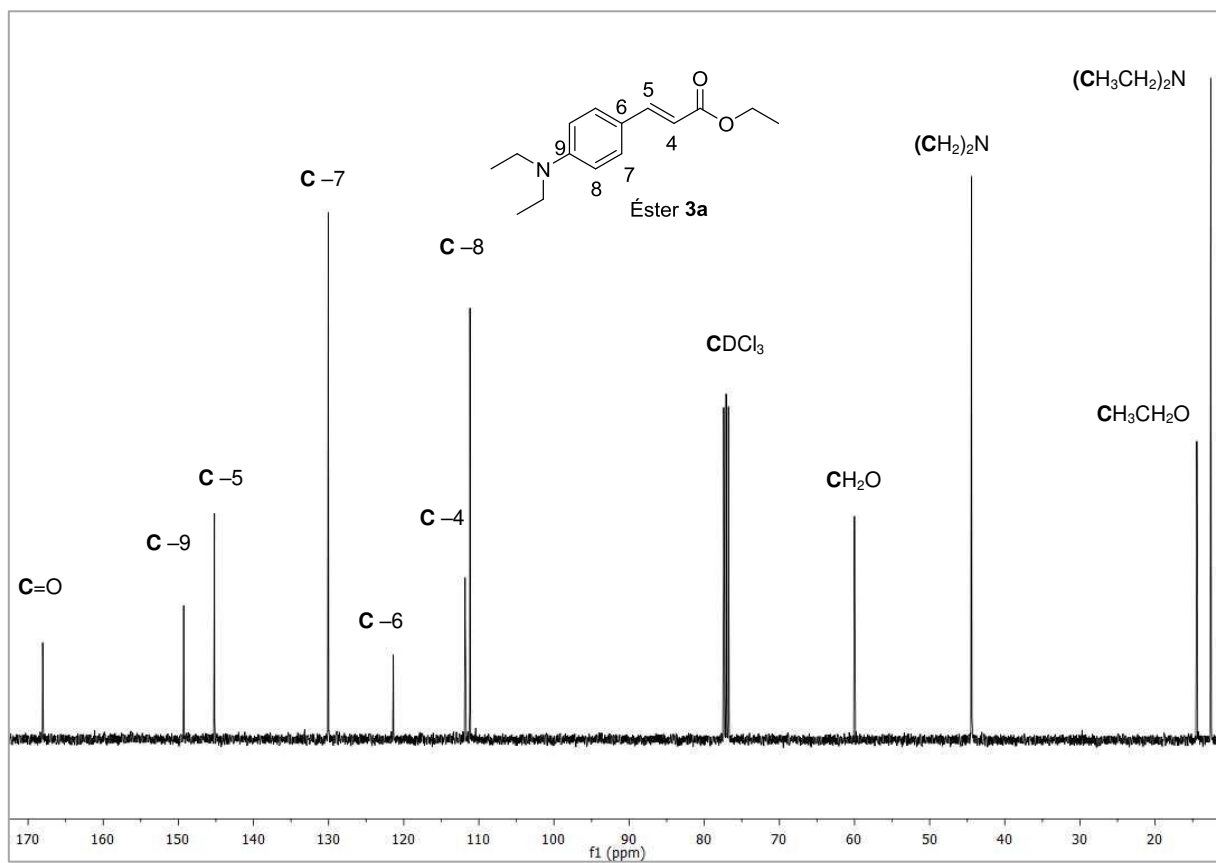


Figura 12. Espectro de RMN de ^{13}C del éster **3a**.

En el espectro de RMN ^{13}C **Figura 12**, se observan las 11 señales correspondientes a los diferentes carbonos presentes en el éster **3a**, la señal en 12.6 ppm corresponde al carbono del metilo del grupo amino ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), la señal a 14.4 ppm es asignada al metilo de la molécula (CH_3CH_2), la señal a 44.4 es asignada al metilo del grupo amino ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$) la señal que aparece 60.0 ppm corresponde al carbono del metileno CH_2CH_3 , la señal en 111.2 ppm corresponde al **C-8**, la señal en 111.8 ppm corresponde al **C-4**, la señal a 121.4 ppm corresponde al **C-6**, la señal a 130.0 ppm corresponde al **C-7**, la señal a 145.2 ppm corresponde al **C-5**, la señal a 149.3 ppm corresponde al **C-9**, por último la señal a 168.0 ppm corresponde al carbono tipo carbonilo, estos datos se resumen en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Datos de RMN de ^{13}C del éster **3a**.

δ (ppm)	Asignación
12.6	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$
14.4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$
44.4	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$
60.0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$
111.2	C- 8
111.8	C- 4
121.4	C- 6
130.0	C- 7
145.2	C- 5
149.3	C- 9
168.0	C=O

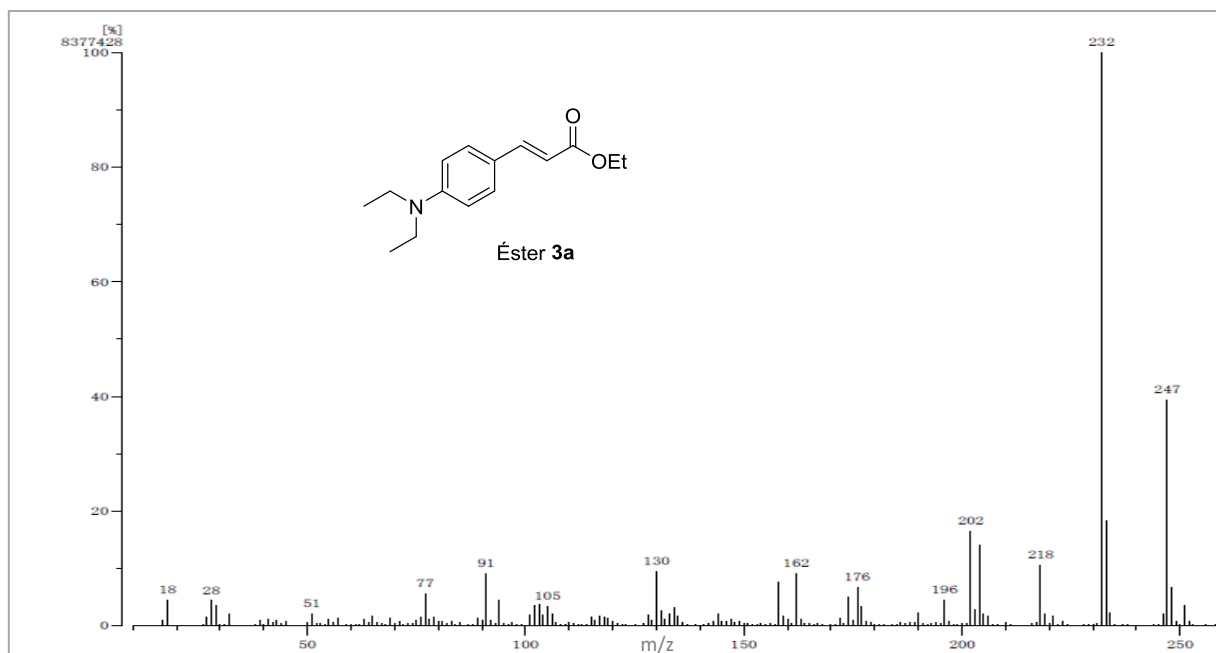
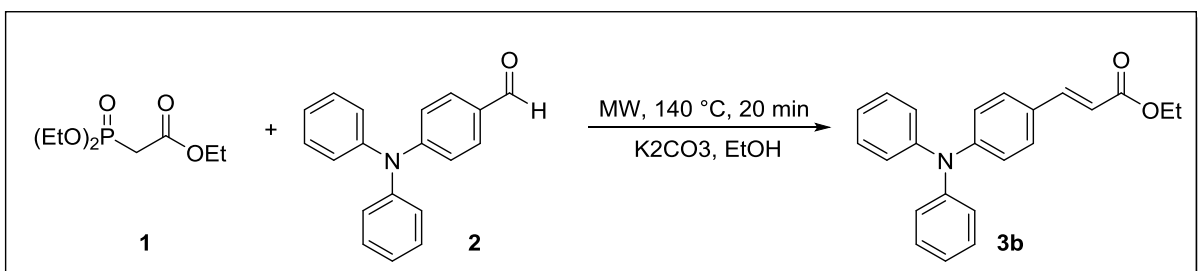


Figura 13. Espectro de masas del éster **3a**.

El espectro de fragmentación obtenido por espectrometría de masas de baja resolución (ionización FAB $^+$) mostró una relación masa/carga (m/z) del ion molecular tal y como se muestra en la **Figura 13**. La masa molecular del éster **3a** ionizado $[M+H]^+$ es de 247 y la relación masa/carga (m/z) del ion molecular $[M+H]^+$ en masas de alta resolución es de 247.16 obteniendo de esta forma un error de +0.16 ppm, confirmando de esta forma que el compuesto sintetizado se obtuvo con éxito.

4.1 Síntesis y caracterización del éster **3b** (*E*)-3(4-dietilamino)fenil)acrilato de etilo.

Para llevar a cabo la preparación del éster **3b**, se hizo reaccionar el fosonoacetato de trietilo **1** (1 Eq), con 4-difenilaminobenzaldehído **2** (0.8 Eq) utilizando carbonato de potasio (1 Eq) como base y etanol (EtOH) como disolvente, empleando irradiación de microondas a 140 °C durante 20 min. Generando el compuesto deseado con un rendimiento químico del 82%. Después de su purificación por cromatografía en columna, la ruta de síntesis empleada se describe en el **Esquema 9**.



Esquema 9. Síntesis del éster **3b**.

El crudo de reacción se purificó por medio de cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y mezcla de disolventes AcOEt:Hex (6:4, v/v) como fase móvil, obteniendo de esta forma el éster **3b** con un factor de retención (R_f) de 0.83 en cromatografía en capa fina, tal como se observa en la **Figura 14**.

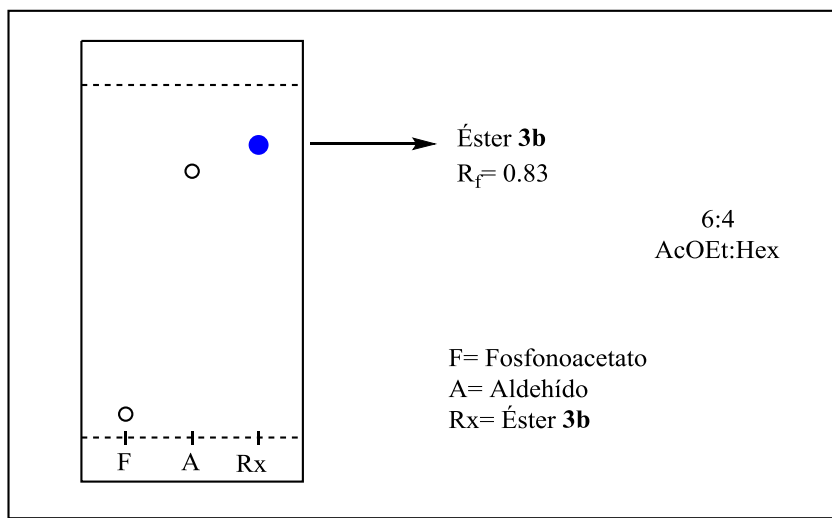


Figura 14. Cromatografía en capa fina del éster **3b**.

Terminada la síntesis y purificación del éster **3b** el siguiente paso fue llevar a cabo la caracterización estructural de dicho compuesto por espectroscopia de infrarrojo (IR) resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas de alta resolución (EMAR).

IR: (cm^{-1}) 1157, 1259 ν (C-O-C); 1584 ν (C=C); 1703 ν (C=O); 2901, 2931, 3033, 3050 ν (C-H)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 1.37 (t, J = 7.1 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.29 (c, J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.34 (d, J = 15.9 Hz, 1H, CHC=O), 7.04 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{arom}),

7.09-7.18 (m, 6H, H_{arom}), 7.28-7.35 (m, 4H, H_{arom}), 7.40 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.67 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, CHC=O)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 14.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 60.3 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 115.5, 121.8, 124.0, 125.4, 127.6, 129.2, 129.5, 144.2, 147.0, 150.0, 167.4 ($\text{C}=\text{O}$).

EMAR (FAB^+) calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 343.16; encontrando $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 343.

En el espectro de IR del éster **3b** que se observa en la **Figura 15**, se obtienen las bandas características del compuesto deseado a 1157 cm^{-1} la banda del estiramiento del enlace C-O-C y la banda característica del estiramiento del grupo carbonilo de un éster a 1703 cm^{-1} .

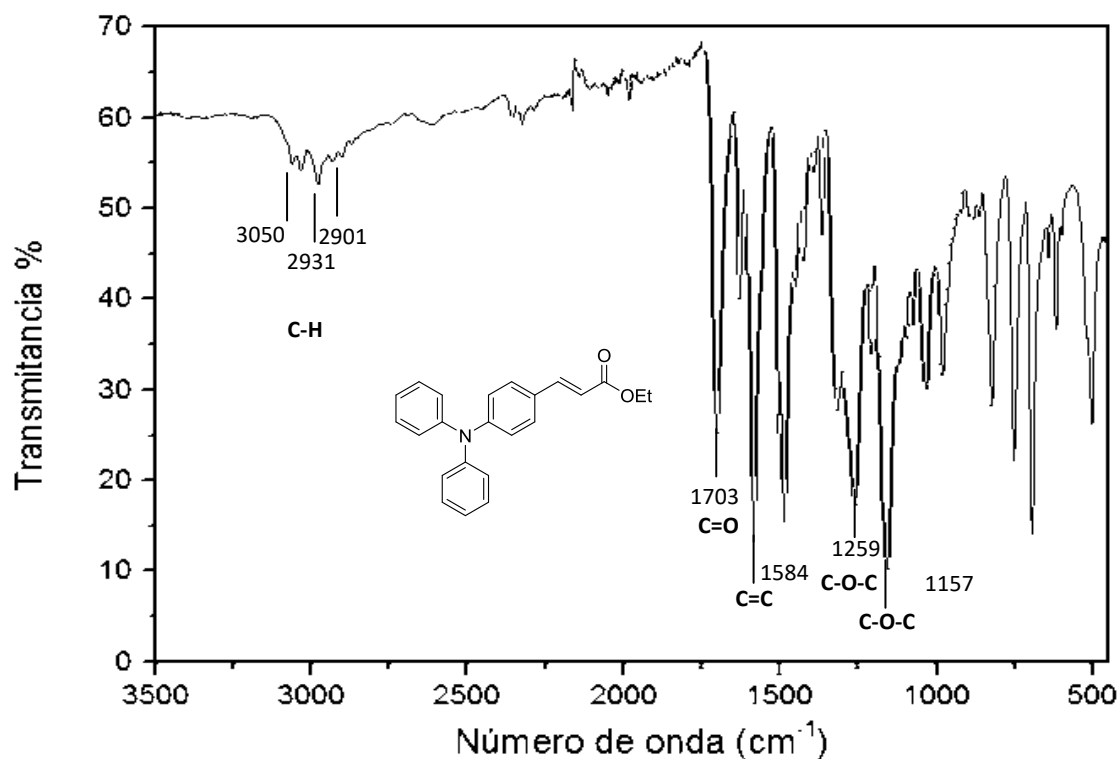


Figura 15. Espectro de IR del éster **3b**.

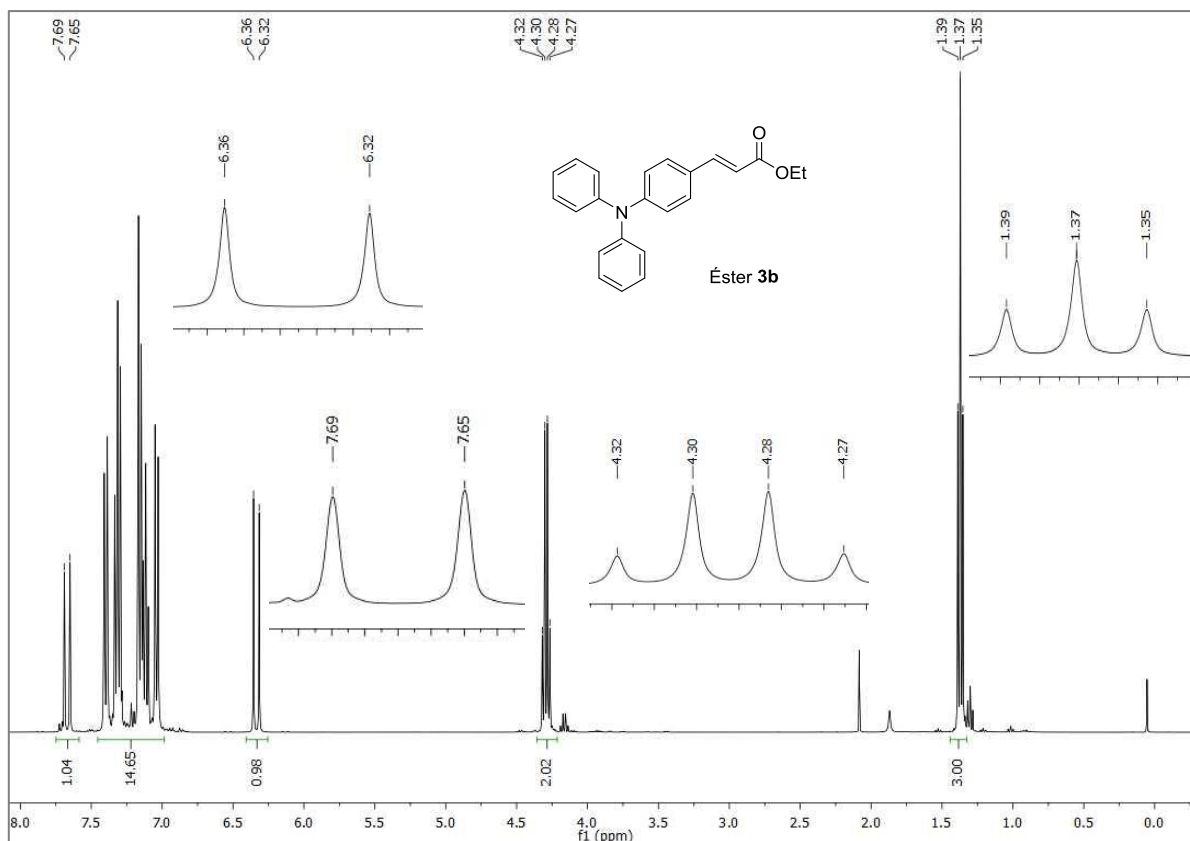


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H éster **3b**.

En el espectro de RMN de ^1H del éster **3b** se puede observar una señal a 1.37 ppm una señal triple que integra para tres hidrógenos correspondientes al (OCH_2CH_3), la señal en forma de cuarteto a 4.29 ppm integra para dos protones y corresponde al (OCH_2CH_3), las dos señales en 6.34 (doble) y 7.67 (doble) corresponden a la insaturación ($\text{CHC}=\text{O}$), por último las señales de 7.04 – 7.40 ppm observamos señales correspondientes a los hidrógenos de los anillos aromáticos cada una integra para dos protones, este tipo de señales son características para sistemas aromáticos 1,4 disustituidos, los datos se resumen en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Datos de RMN ^1H del éster **3b**.

δ (ppm)	señal	Integra	J (Hz)	Asignación
1.37	t	3H	7.1	OCH_2CH_3
4.29	q	2H	7.1	OCH_2CH_3
6.34	d	1H	15.9	$\text{CHC}=\text{O}$
7.67	d	1H	15.9	$\text{CHC}=\text{O}$

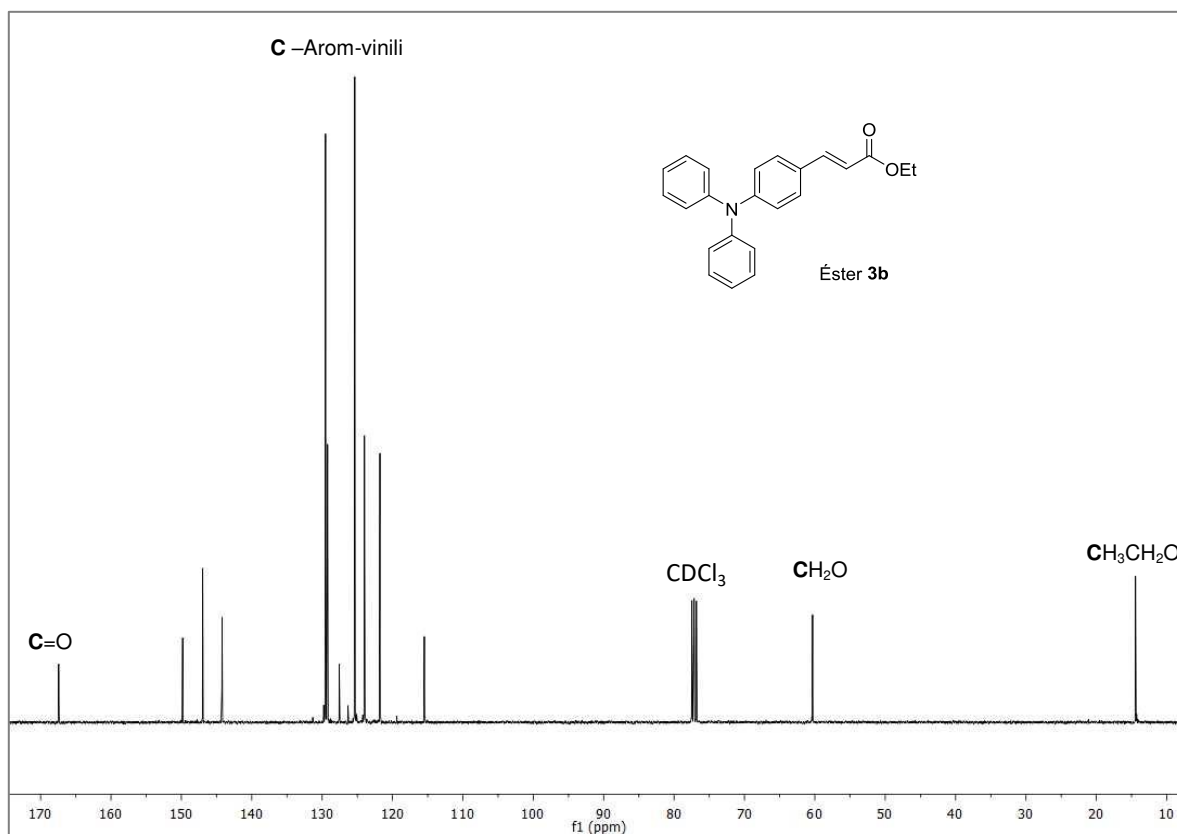


Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C de éster **3b**.

En el espectro de RMN ^{13}C de la **Figura 17**, se observan las 13 señales correspondientes a los diferentes carbonos presentes en el éster **3b**, la señal en 14.4 ppm corresponde al carbono del metilo CH_3CH_2 , la señal que aparece 60.3 ppm corresponde al carbono del metileno CH_2CH_3 , las señales que aparecen 115.5, 121.8, 124.0, 125.4, 127.6, 129.2, 129.5, 144.2, 147.0 y 150.0 ppm corresponden a la presencia de carbonos aromáticos y vinílicos del compuesto por último la señal en

167.4 es característica de la presencia de un carbón tipo carbonilo, todos los datos se resumen en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Datos de RMN de ^{13}C del éster **3b**.

δ (ppm)	Asignación
14.4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$
60.3	$\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$
115.5	C -arom
121.8	C - arom
124.0	C - arom
125.4	C - arom
127.6	C - arom
129.2	C - arom
129.5	C - arom
144.2	C - arom
147.0	C - arom
150.0	C - arom
167.4	C =O

La caracterización del éster **3b**, por espectrometría de masas de alta resolución, obteniendo el espectro mostrado en la **Figura 19**. El espectro de fragmentación obtenido por espectrometría de masas de baja resolución (ionización FAB^+), mostro una relación masa/carga (m/z) del ion molecular. La masa molecular del compuesto **3b** ionizado $[\text{M}+\text{H}]^+$ es de 343 y la relación masa/carga (m/z) del ion molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ en masas de alta resolución es de 343.16 obteniendo de esta forma un error de +0.16 ppm, confirmando de esta forma que el compuesto sintetizado se obtuvo con éxito.

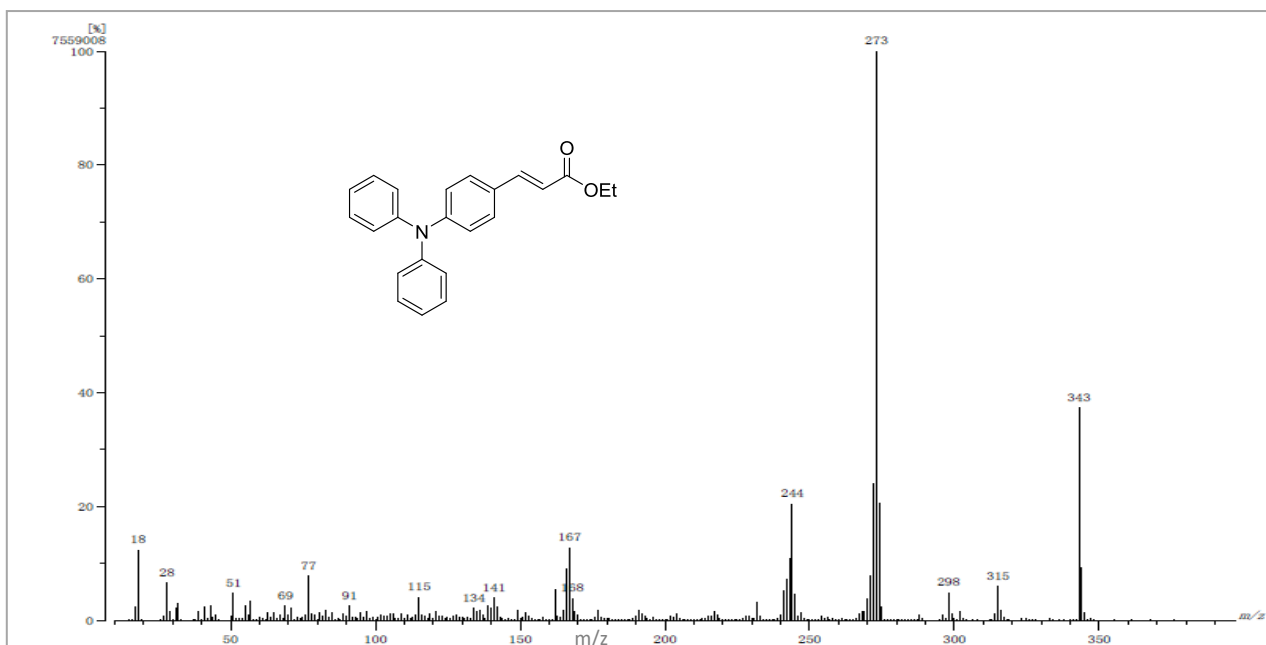
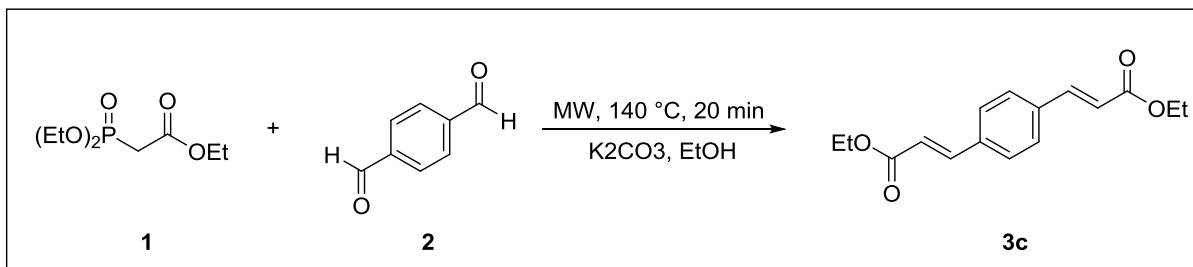


Figura 18. Espectro de masas del éster **3b**.

4.2 Síntesis y caracterización del éster **3c** (2*E,E'*)-3,3'-(1,4-fenilen)acrilato de etilo.

Para llevar a cabo la preparación del éster **3c**, se hizo reaccionar el fosonoacetato de trietilo **1** (1 Eq), con tereftaldehído **2** (0.4 Eq) utilizando carbonato de potasio (1 Eq) como base y etanol (EtOH) como disolvente, empleando irradiación de microondas a 140 °C durante 20 min. Generando el compuesto deseado con un rendimiento químico del 85 %. Después de su purificación por cromatografía en columna la ruta de síntesis empleada se ilustra en el **Esquema 10**.



Esquema 10. Síntesis del éster **3c**.

El crudo de reacción se purificó por medio de cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y mezcla de disolventes AcOEt:Hex (6:4, v/v) como fase móvil, obteniendo de esta forma el éster **3c** con un factor de retención (R_f) de 0.67 en cromatografía en capa fina, tal como se muestra en la **Figura 19**.

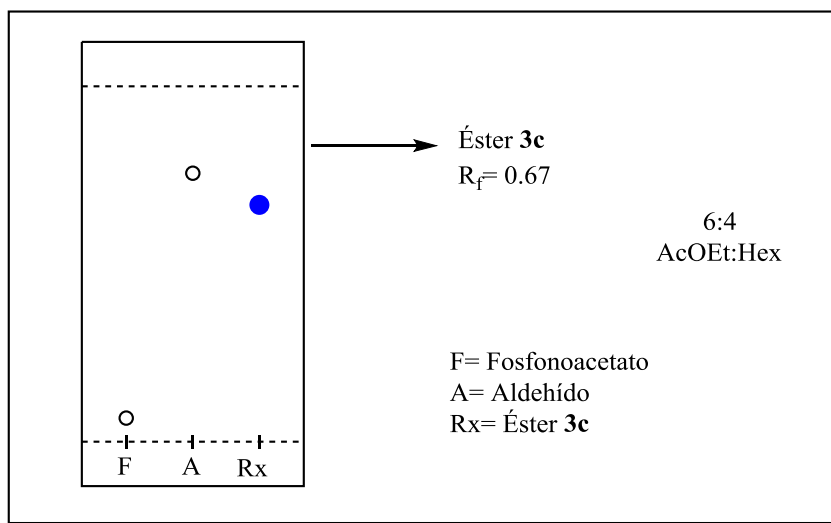


Figura 19. Cromatografía en capa fina del éster **3c**.

Terminada la síntesis y purificación del éster **3c** el siguiente paso fue llevar a cabo la caracterización estructural de dicho compuesto por espectroscopía de infrarrojo (IR) resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas de alta resolución (EMAR).

IR: (cm^{-1}) 1143, 1254 ν (C-O-C); 120 ν (C=C); 1698 ν (C=O); 2898, 2931, 2973 ν (C-H)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 1.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, (OCH_2CH_3), 4.28 (c, $J = 7.1$ Hz, 4H, (OCH_2CH_3), 6.47 (d, $J = 16.0$ Hz, 2H, CHC=O), 7.54 (s, 4H, H_{arom}), 7.67 (d, $J = 16.0$ Hz, 2H, CHC=O)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 14.31 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 60.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 119.3, 128.5, 136.1, 143.4, 166.87 (C=O).

EMAR (FAB^+) calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 274.12; encontrando $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 274.

El espectro de IR del éster **3c** se muestra en la **Figura 20**, se observan las bandas características del compuesto deseado, a 1157 cm^{-1} la banda del estiramiento del enlace C-O-C y la banda característica de estiramiento del grupo carbonilo de un éster a 1698 cm^{-1} .

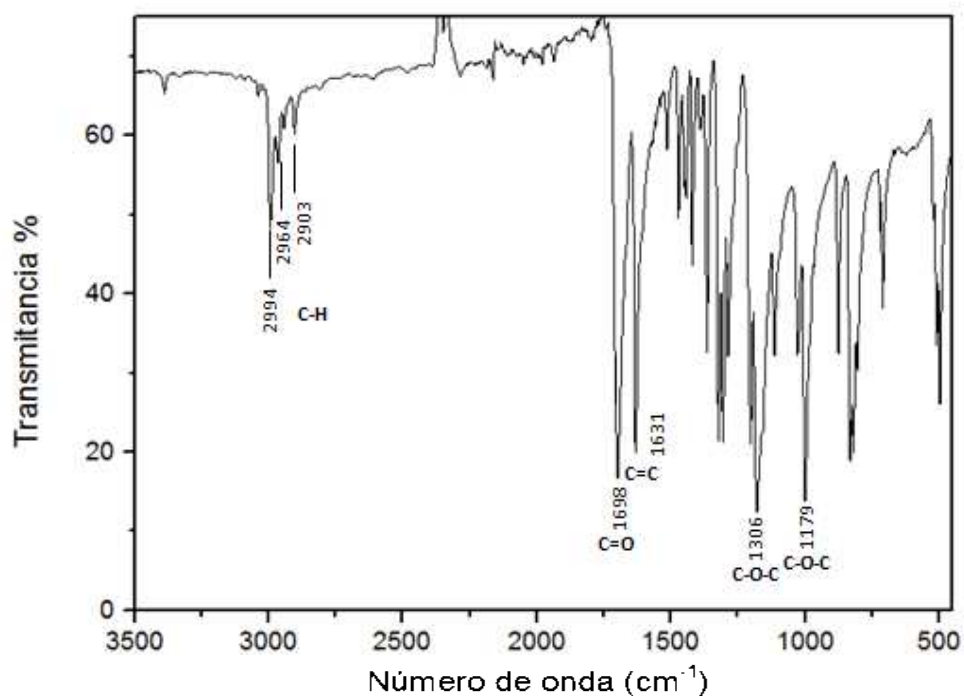


Figura 20. Espectro de IR del éster **3c**.

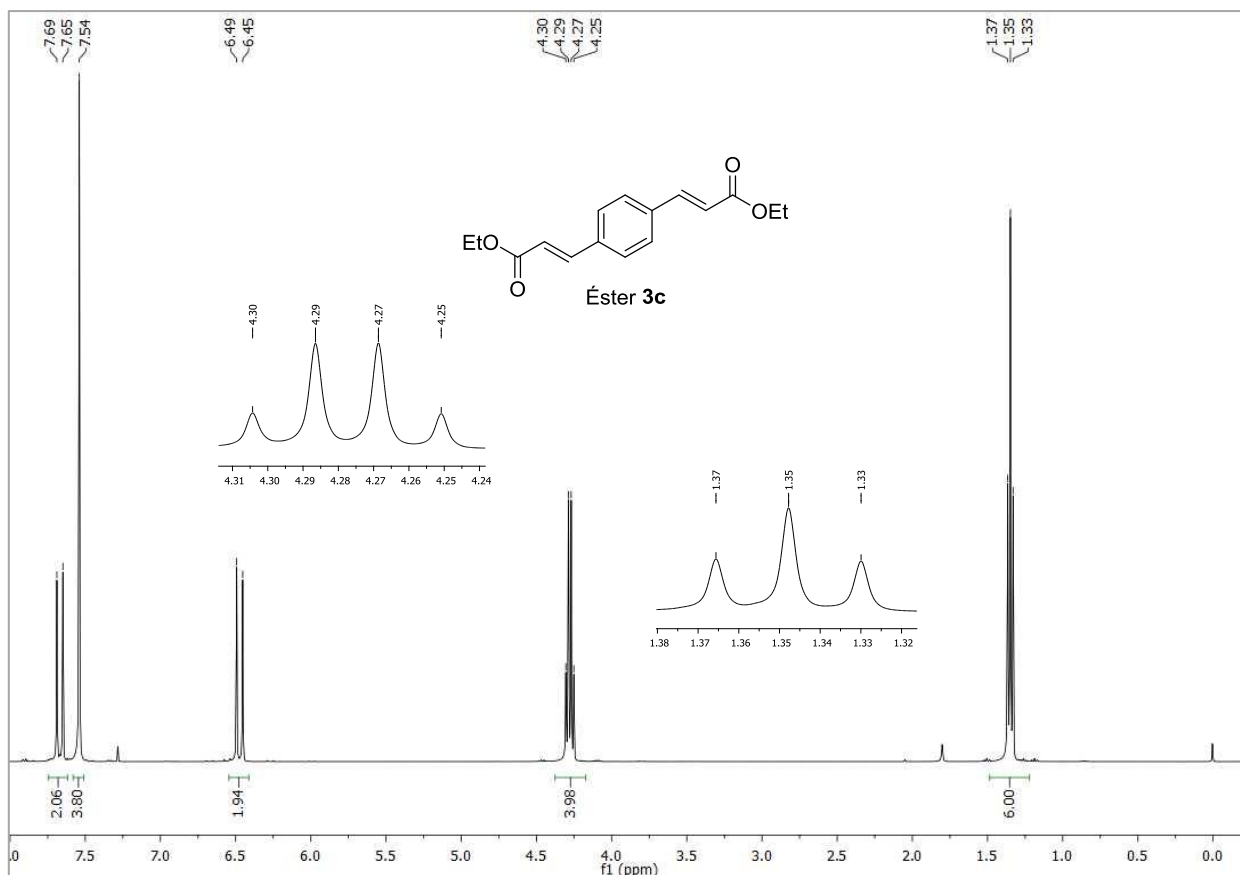


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H del éster **3c**.

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3c** se pueden observar una señal a 1.35 ppm una señal triple que integra para seis hidrógenos correspondientes al (OCH_2CH_3), la señal en forma de cuarteto a 4.28 ppm integra para cuatro protones y corresponde al (OCH_2CH_3), las dos señales en 6.47 (doble) y 7.54 (doble) corresponden a la insaturación ($\text{CHC}=\text{O}$), con una constante de acoplamiento de 16 Hz característica de un acoplamiento en posición *trans*, por último la señal simple a 7.54 ppm que integra para 4 protones correspondiente al anillo aromático este tipo de señal es características para sistemas aromáticos 1,4 disustituídos, los datos se resumen en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Datos de RMN de ^1H del éster **3c**.

δ (ppm)	señal	Integra	7.1	OCH_2CH_3
1.37	t	6H	7.1	OCH_2CH_3
4.28	q	4H	16.0	$\text{CHC}=\text{O}$
6.34	d	1H	---	H_{arom}
7.54	s	4H	16.0	$\text{CHC}=\text{O}$
7.67	d	1H		

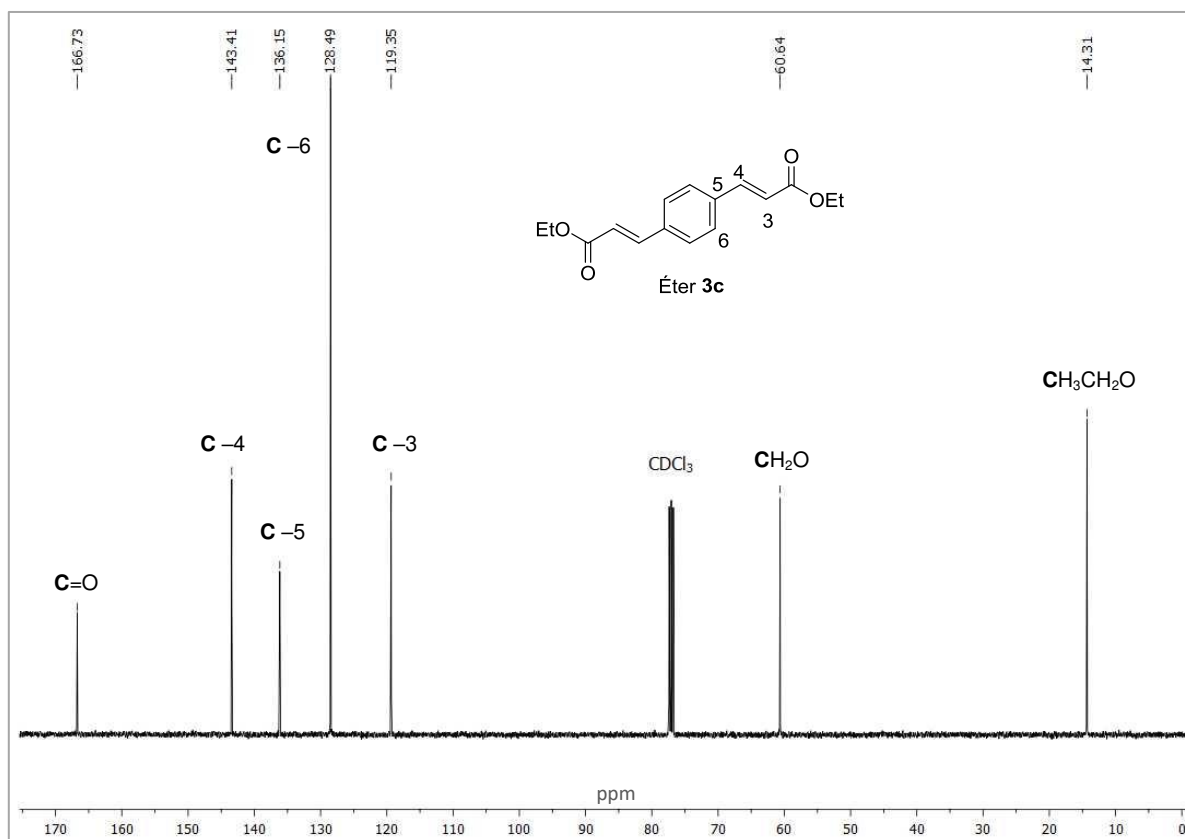


Figura. 22. Espectro de RMN de ^{13}C del éster **3c**

La caracterización por RMN de ^{13}C se ilustra en la **Figura 22**. En el espectro de RMN ^{13}C se observan las 7 señales correspondientes a los diferentes carbonos presentes en el compuesto **3c**, la señal en 14.31 ppm corresponde al carbono del metilo CH_3CH_2 , la señal que aparece 60.6 ppm corresponde al carbono del metileno CH_2CH_3 , la señal en 119.3 ppm corresponde al **C-3**, la señal en 128.5 corresponde al **C-6**, la señal a 136.1 ppm corresponde al **C-5** 143.4 ppm corresponde **C-4** por ultimo

la señal a 166.87 ppm señal característica de la presencia de un carbonilo. Todos los datos se describen en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Datos de RMN de ^{13}C del éster **3c**.

δ (ppm)	Asignación
14.31	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$
60.6	$\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$
119.3	C-3
128.5	C-6
136.1	C-5
143.4	C-4
166.87	C=O

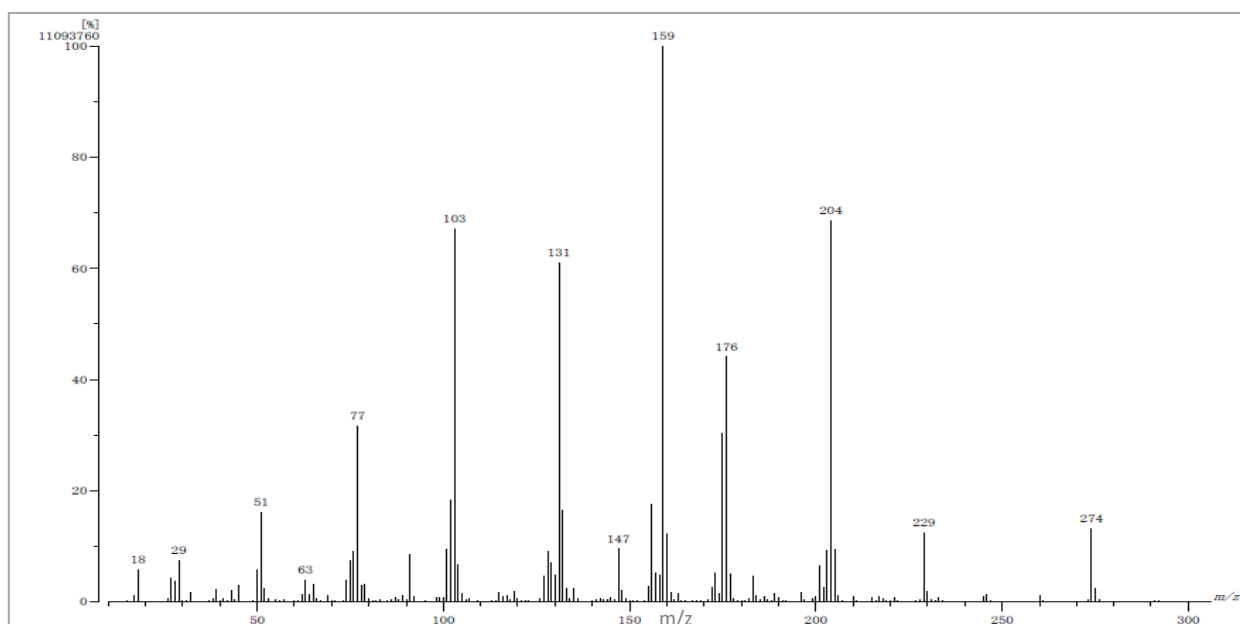


Figura 23. Espectro de masas del éster **3c**

El espectro de fragmentación obtenido por espectrometría de masas de baja resolución (ionización FAB $^+$), de la **Figura 23**, mostró una relación masa/carga (m/z) del ion molecular. La masa molecular del compuesto **3c** ionizado $[\text{M}+\text{H}]^+$ es de 274 y la relación masa/carga (m/z) del ion molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ en masas de alta resolución es

de 274.12 obteniendo un error de +0.12 ppm, confirmando de esta forma que el compuesto sintetizado se obtuvo con éxito.

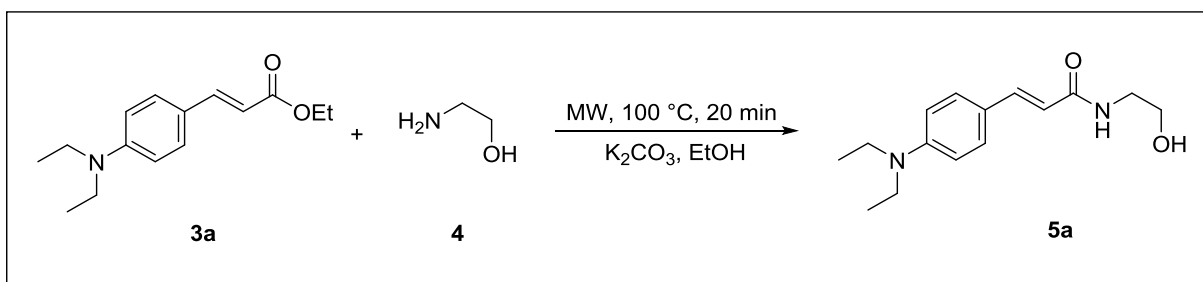
Los ésteres **3d-f** se obtuvieron utilizando la misma ruta de síntesis bajo las condiciones de reacción anteriormente descritas obteniendo los compuestos de interés con rendimientos químicos moderados, los datos de estos compuestos se resumen en la **Tabla 8**, las interpretaciones de los espectros de cada compuesto se incluyen en el apéndice.

Tabla 8. Datos de ésteres sintetizados **3a-f**.

Éster	Aspecto	P _f (°C)	Rendimiento químico (%)	Tiempo de reacción (min)	Temperatura de reacción (°C)
3a	Líquido	-	78	20	140
3b	Líquido	-	82	20	140
3c	Sólido	89	85	20	140
3d	Sólido	90	80	20	140
3e	Sólido	97	85	20	140
3f	Sólido	85	83	20	140

4.4 Síntesis y caracterización de la amida **5a** (2*E*,2'*E*)-3-(4-dietilamino)fenil)bis(*N*-(2 -hidroxietil)acrilamida)

Para llevar a cabo la preparación de la amida **5a**, se hizo reaccionar el éster **3a** (1 Eq), etanolamida **4** (2 Eq) utilizando carbonato de potasio (1 Eq) como base y etanol (EtOH) como disolvente, empleando irradiación de microondas a 100 °C durante 20 min. Generando el compuesto deseado con un rendimiento químico del 65%. Después de su purificación por cromatografía en columna, la ruta de síntesis se ilustra en el **Esquema 11**, el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y mezcla de disolventes AcOEt:Hex:alcohol isopropílico (5:3:2, v/v) como fase móvil, obteniendo de esta forma la amida **5a** con un factor de retención (R_f) de 0.53 la cromatografía en capa fina se observa en la **Figura 24**.



Esquema 11. Síntesis de la amida 5a.

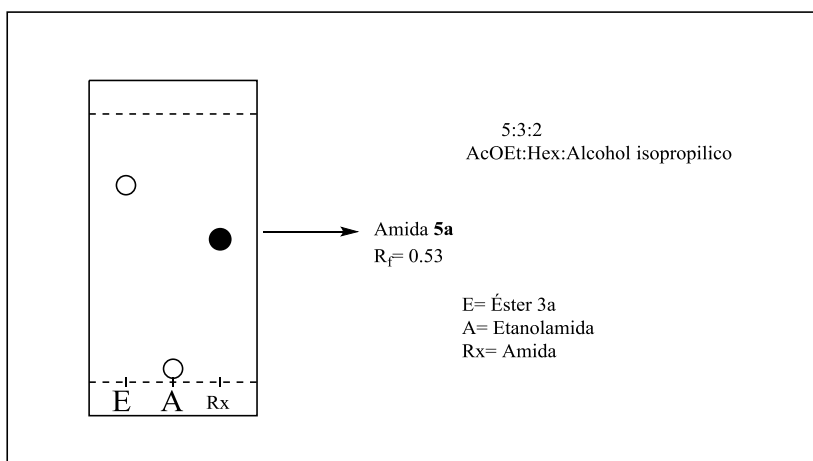


Figura 24. Cromatografía en capa fina para la síntesis de la amida 5a

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 1.18 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{N}$), 3.44 (m, $J = 7.1$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 3.44 (m, $J = 7.1$ Hz, 2H, (NHCH_2)), 3.67 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, (CH_2OH)), 6.35 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, $\text{CHC}=\text{O}$), 6.68 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.43 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{O}$), 7.38 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H_{arom}).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 11.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 41.73 (CH_2NH), 43.9 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 60.45 (CH_2OH), 111.1, 113.9, 121.6, 129.2, 141.2, 149.0, 168.8 ($\text{C}=\text{O}$).

En el espectro de RMN de ^1H de la amida **5a**, se pueden observar una señal a 1.18 ppm una señal triple que integra para seis protones correspondientes al $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{N}$, a 3.44 ppm una múltiple que integra para seis protones asignada a los grupos $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{N}$ y (CH_2NH) esta señal múltiple se debe al translapamiento de la señal de los grupos metileno a 3.67 ppm una señal triple que integra para tres protones asignados al grupo (CH_2OH) que se traslapan las dos señales en 6.35 ppm (doble) y 7.43 ppm (doble) corresponden a la insaturación $(\text{CHC}=\text{O})$, con una

constante de acoplamiento de 15.8 Hz característica de un acoplamiento en posición *trans*, por último las señales de 6.68 y 7.38 ppm observamos señales correspondientes a los protones del anillo aromático cada una integra para dos protones, este tipo de señales son características para sistemas aromáticos 1,4 disustituídos. La asignación de las señales RMN de ^1H de la amida **5a** se resume y describe en la **Tabla 9**.

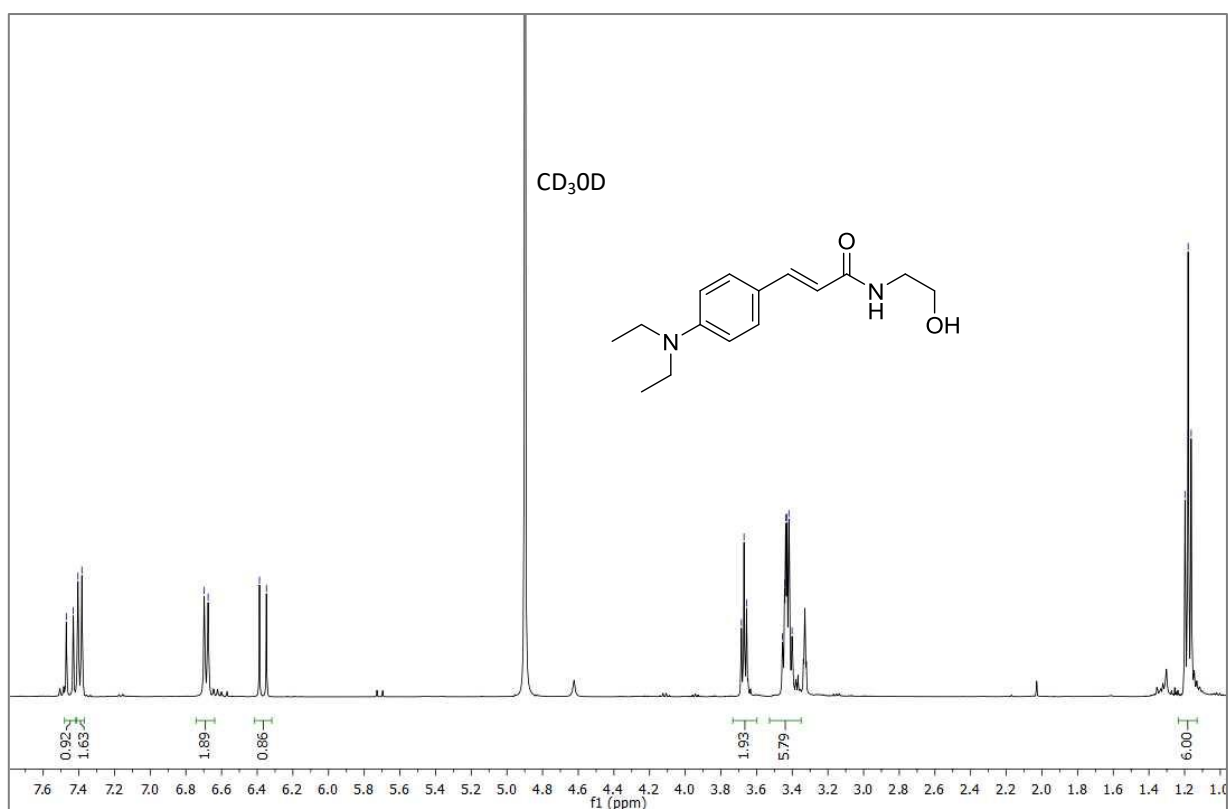


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H de la amida **5a**.

Tabla 9. Datos de RMN ^1H de la amida **5a**.

δ (ppm)	señal	Integra	J (Hz)	Asignación
1.18	t	6H	7.1	$(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{N}$
3.44	m	6H	7.1	$(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{N}$, (CH_2NH)
3.67	t	2H	7.1	(OCH_2OH)
6.35	d	1H	16	$\text{CHC}=\text{O}$
6.68	d	2H	8.9	H_{arom}
7.38	d	2H	8.9	H_{arom}
7.43	d	2H	16	$\text{CHC}=\text{O}$

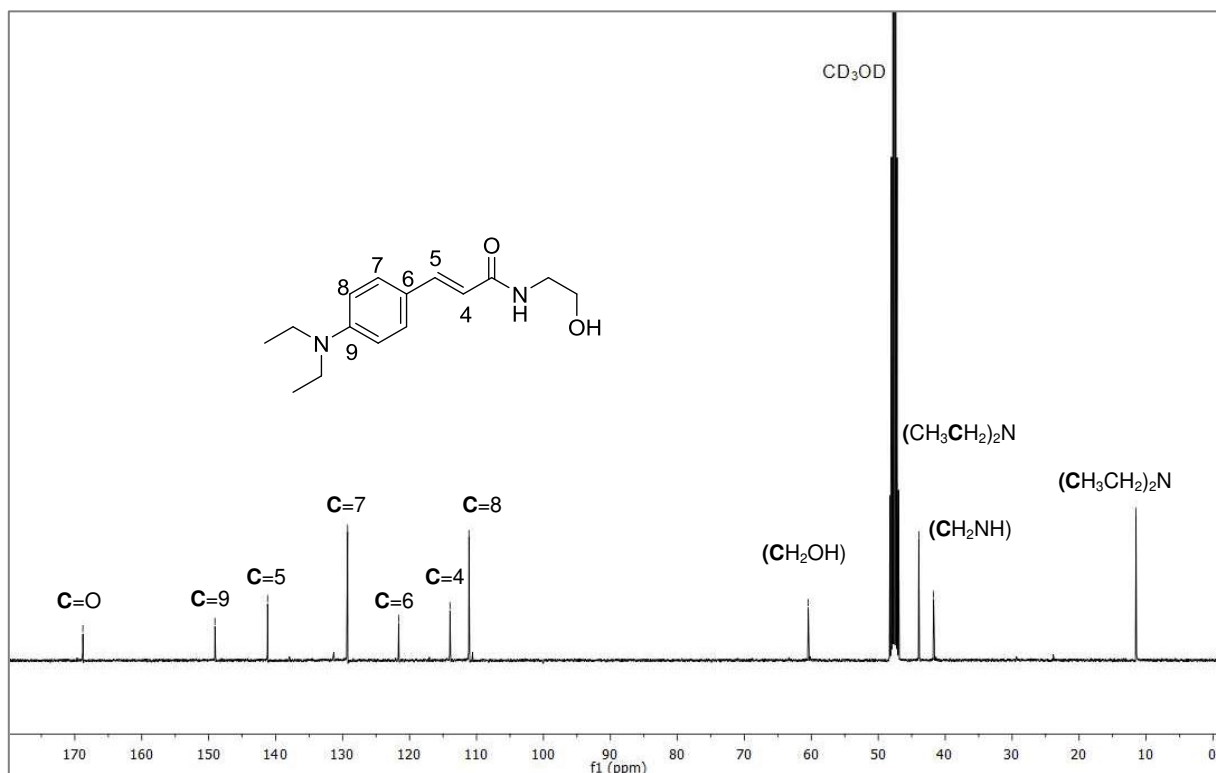


Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C de la amida **5a**.

En el espectro de RMN ^{13}C de la **Figura 26**, se observan las 11 señales correspondientes a los diferentes carbonos presentes en la amida **5a**, la señal en 11.5 ppm corresponde al carbono del metilo del grupo amino $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{N}$, la señal a 41.7 ppm es asignada al metileno del grupo amida (CH_2NH) , la señal a 43.9 ppm es

asignada al metilo del grupo amino ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$) la señal que aparece 60.45 ppm corresponde al carbono del metileno del grupo hidroxilo (CH_2OH), la señal en 111.1 ppm corresponde al **C-8**, la señal en 113.9 ppm corresponde al **C-4**, la señal a 121.6 ppm corresponde al **C-6**, la señal a 129.2 ppm corresponde al **C-7**, la señal a 141.2 ppm corresponde al **C-5**, la señal a 149.0 ppm corresponde al **C-9**, por último la señal a 168.8 ppm corresponde al carbono tipo carbonilo, los datos se describen en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Datos de RMN de ^{13}C de la amida **5a**.

δ (ppm)	Asignación
11.5	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$
41.7	CH_2NH
43.9	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$
60.4	CH_2O
111.1	C- 8
113.9	C- 4
121.6	C- 6
129.2	C- 7
141.2	C- 5
149.0	C- 9
168.8	C=O

Las amidas **5a-c** se obtuvieron utilizando la misma ruta de síntesis bajo las condiciones de reacción anteriormente descritas obteniendo los compuestos de interés con rendimientos químicos moderados, los datos de estos compuestos se resumen en la **Tabla 11**, la interpretación de los espectros de cada compuesto se incluyen en anexos.

Tabla 11. Datos de amidas sintetizados **5a-c**.

Compuesto	Aspecto	P _f (°C)	Rendimiento químico (%)	Tiempo de reacción (min)	Temperatura de reacción (°C)
5a	Sólido	98	65	20	100
5b	Sólido	85	55	20	100
5c	Sólido	95	68	20	100

4.5 Análisis de las propiedades fotoluminiscentes de los ésteres **3a-f**.

El análisis de los espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **3a-f** se muestra en la **Figura 27**. En esta gráfica se muestra la longitud de onda a la cual absorben energía para dar lugar a su forma excitada. De esta forma se podrá saber cuál es la diferencia en los niveles energéticos al formar las correspondientes amidas.

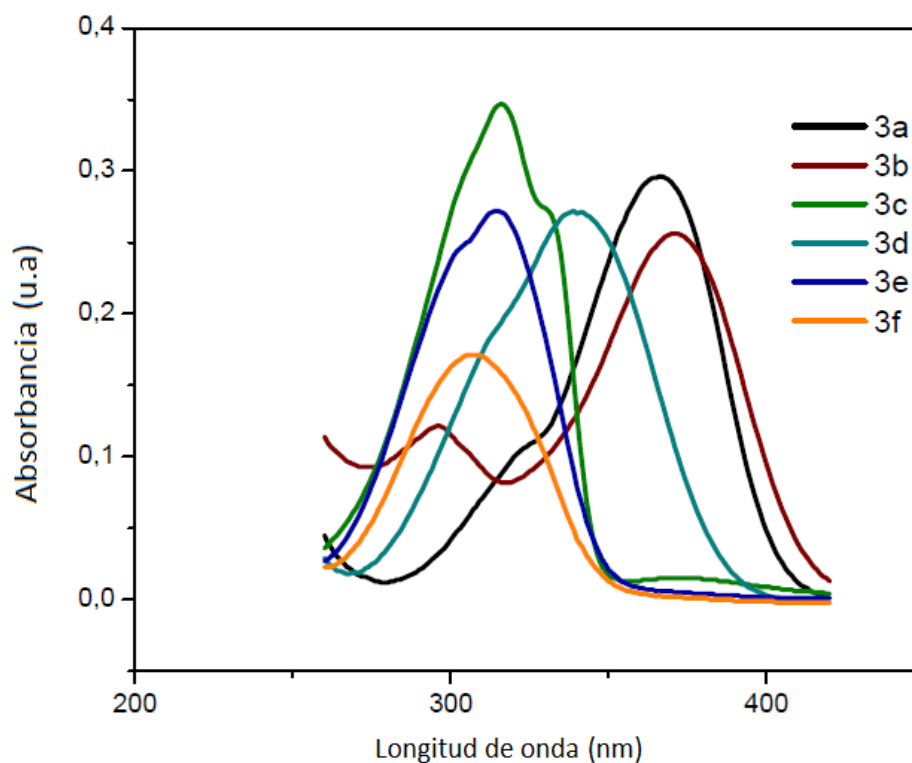


Figura 27. Espectros de absorción de los ésteres **3a-f**.

Posteriormente, se realizaron los análisis de fotoluminiscencia de los ésteres **3a-f**, los espectros de emisión presentaron una banda ancha de 350-550 nm, tal y como se muestra en la **Figura 28**.

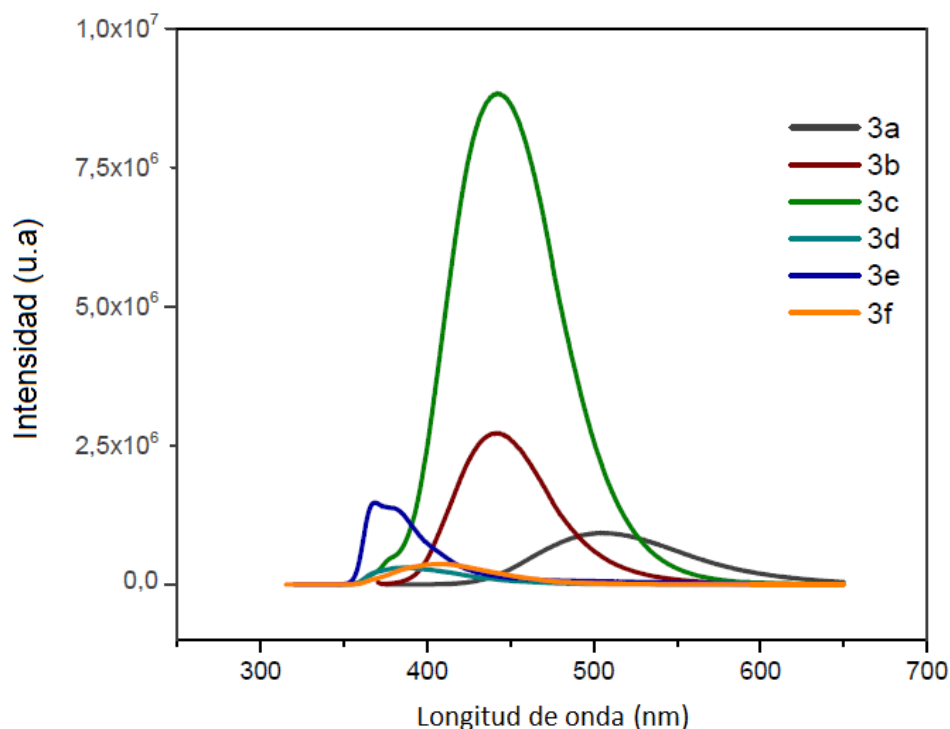


Figura 28. Espectros de emisión de los ésteres **3a-f**.

Los análisis de fotoluminiscencia de los ésteres **3a-f** se realizó a diferentes longitudes de onda. Una vez determinando los espectros de emisión de los compuestos el siguiente paso fue llevar a cabo la medición del rendimiento cuántico relativo para cada compuesto a una concentración de 1×10^{-5} M, para ello se utilizó sulfato de quinina como estándar fluorescente (rendimiento cuántico de 54.6%). En la **Tabla 12**, se resumen los resultados anteriores. Obteniendo el mejor resultado para el compuesto **3b**, con una longitud de onda máxima de absorción de 371 y un valor de 504 nm para la emisión, con estos datos se pudo calcular la eficiencia cuántica, obteniendo el mejor resultado para los ésteres **3a** y **3b** el cual fue de 0.013 y 0.18, por tanto, estos compuestos cuentan con las características para formar parte de un dispositivo tipo OLED.

Tabla 12. Longitudes de emisión y absorción de los ésteres **3a-f**.

Molécula	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{MAX}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{MAX}}$ (nm)	λ_{shift} (nm)	Φ
3a	366	441	133	0.0139
3b	371	504	75	0.1795
3c	339	442	103	0.0125
3d	314	385	71	0.0077
3e	316	362	52	0.0079
3f	307	406	99	0.0108

4.6 Análisis de las propiedades fotoluminiscentes de la amida **5b y de los ésteres **3a-f** en película.**

El análisis de los espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **5b**, **3a-f** se muestra en la **Figura 27**. En esta gráfica se muestra la longitud de onda a la cual absorben energía para dar lugar a su forma excitada. De esta forma se puede saber cuál es la diferencia que existe en la longitud de onda máxima de absorción de los compuestos en forma de película, la selección de sólo probar la amida **5b**, es debido a que su correspondiente éster es el que cuenta con las mejores propiedades fotoluminiscentes en comparación con los otros compuestos y por tanto se espera que la amida **5b**, tenga propiedades similares.

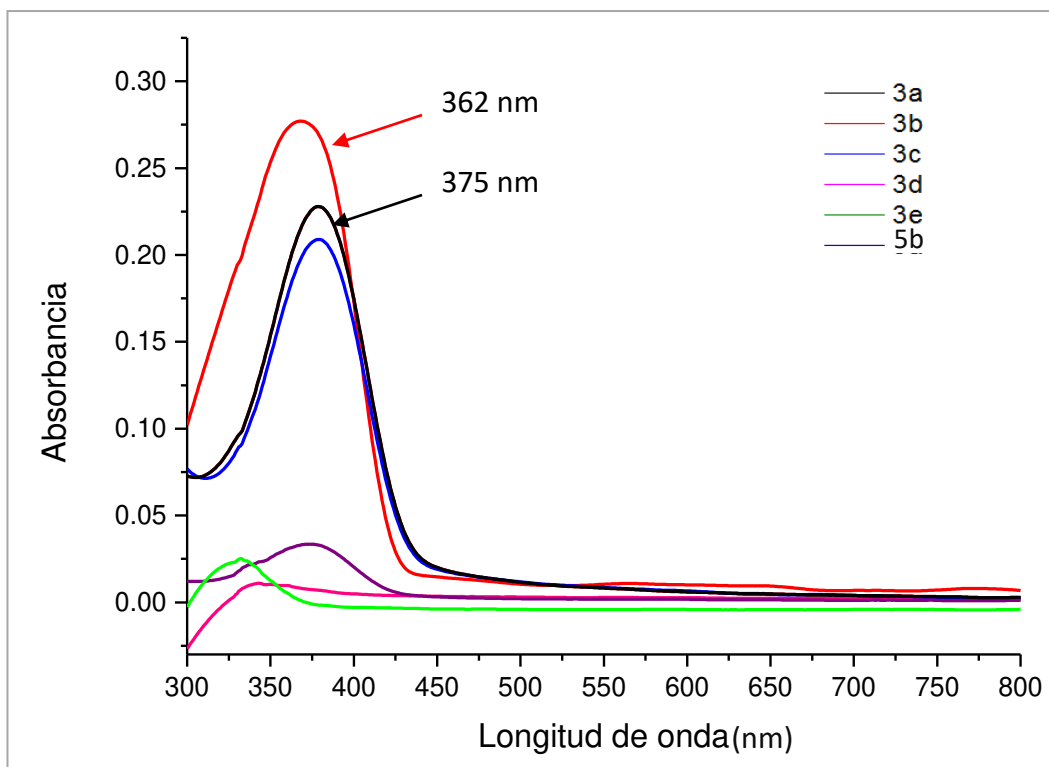


Figura 29. Espectro de UV-Vis en película.

El estudio demostró que los ésteres **3a** y **3b** son los materiales que siguen conservando las mejores propiedades fluorescentes en comparación a las demás moléculas, incluso a la amida **5b**. El comportamiento prácticamente lineal entre 450-800 nm da indicio a que se obtuvo una película uniforme. La absorción que existe en estos compuestos se pudo comprobar a simple vista.

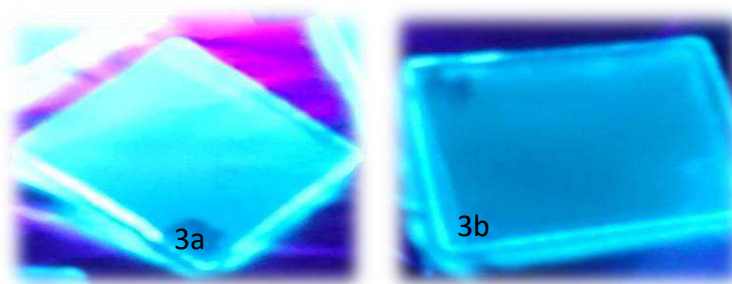


Figura 30. Sustratos de los ésteres **3a** y **3b** bajo lámpara de UV.

Posteriormente, se realizaron los análisis de fotoluminiscencia de los ésteres **3a** y **3b**, los espectros de emisión presentaron una banda ancha entre 450-550 nm, tal y como se muestra en la **Figura 31**.

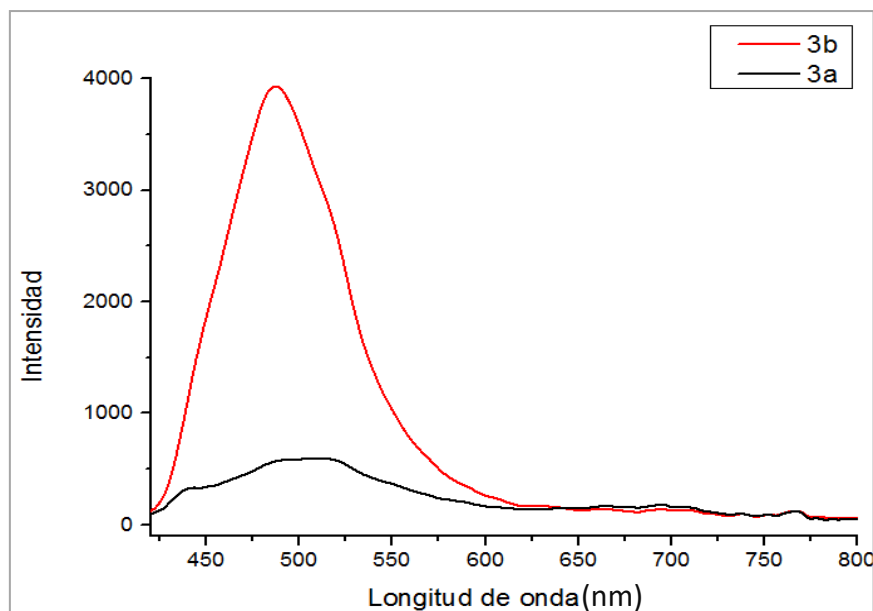


Figura 31. Espectro de emisión en película de los ésteres **3a** y **3b**.

En el espectro de fluorescencia se pueden observar desplazamientos de Stokes de 100 nm con respecto a las longitudes de onda máxima absorción. De igual manera se destaca el hecho de que el éster **3b** es el compuesto que sigue manteniendo propiedades fluorescentes aún cuando se encuentra depositado en forma de película, estos valores dan pauta para llevar a cabo el armado de un dispositivo tipo OLED, utilizando las moléculas **3a** y **3b** como capa activa.

4.7 Análisis térmico de los compuestos 3a-f.

El análisis termogravimétrico de los compuestos **3a-f**, muestra que los compuestos presentan estabilidad térmica por debajo de los 180 °C, esto indica que el dispositivo a construir con cualquiera de estas moléculas puede trabajar hasta la temperatura en la cual la molécula empieza a degradarse. Para el caso del compuesto **3b** es estable por debajo de 280 °C siendo el compuesto que tiene mayor propiedad térmica, tal y como lo muestra la **Figura 29**.

En el termograma del compuesto **3a** se observa una pérdida, esta no es asignada a la masa del compuesto, sino que es atribuida a la presencia de humedad en la

muestra, siendo estable hasta 180 °C, después de esta temperatura la muestra se descompone por completo. Para el caso del compuesto **3c**, este compuesto es estable hasta una temperatura de 200 °C, después de esta temperatura el compuesto se descompone por completo. Por otra parte, el compuesto **3d** tiene un comportamiento estable hasta llegar a una temperatura de 220 °C, sobrepasando esta temperatura el compuesto se descompone en su totalidad. De igual forma el compuesto **3f** se encuentra térmicamente estable hasta llegar a una temperatura de 235 °C, por encima de esta temperatura el compuesto se descompone en su totalidad. Por último para el caso del compuesto **3b** se observa una pérdida, pero está perdida no se encuentra relacionada a la descomposición de la molécula sino que es atribuida a la presencia de humedad en la muestra de manera similar al compuesto **3a**, siendo estable hasta 280 °C, después de esta temperatura la muestra se descompone por completo, siendo este compuesto quien es térmicamente más estable en comparación con el resto, por lo anterior el dispositivo tipo OLED a constituir podrá operar hasta la temperatura en la cual la molécula empieza a degradarse.

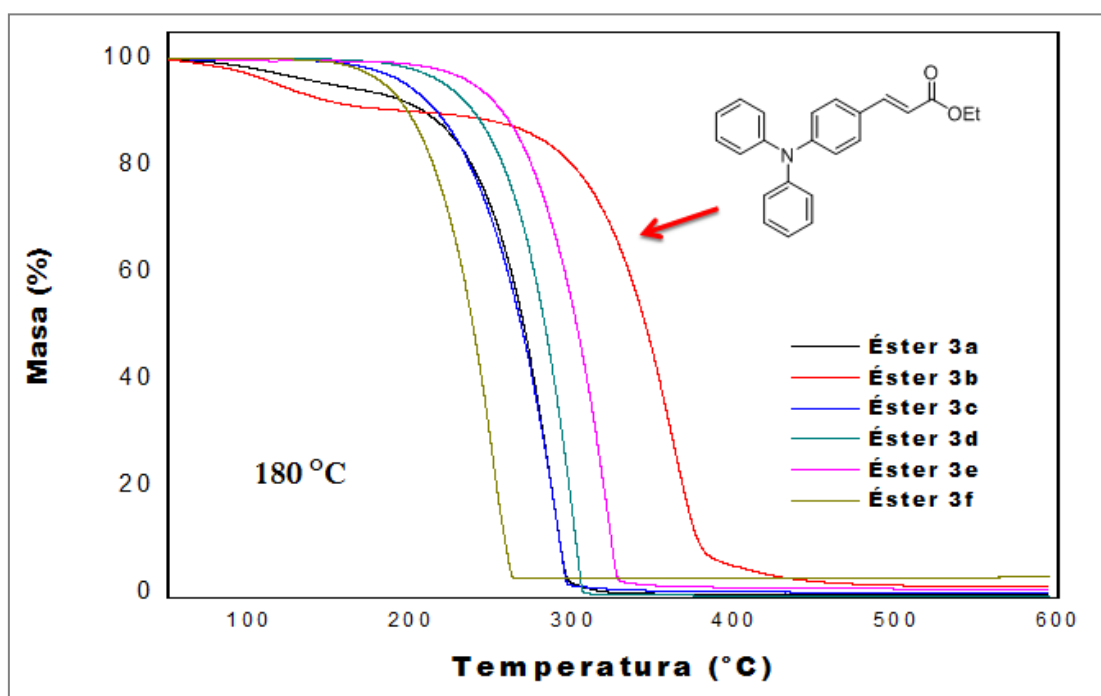


Figura 32. Termogramas de los compuestos **3a-f**.

4.8 Simulación niveles energéticos HOMO-LUMO

El cálculo de los niveles energéticos HOMO-LUMO de los ésteres **3a-f** y sus correspondientes amidas fue optimizado utilizando el funcional B3LY en combinación con el conjunto base 6-311+G, en acetato de etilo como disolvente utilizando el software Gaussian 09, todas las estructuras son mínimos verdaderos y se caracterizaron con el mismo método. Las estructuras obtenidas fueron visualizadas con el software Chemcraft V.1.8. Los resultados obtenidos permitieron calcular la diferencia que existe entre en los niveles energéticos HOMO-LUMO de cada compuesto, los resultados obtenidos se observan en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Niveles energéticos HOMO-LUMO de los ésteres **3a-f**.

Compuesto	HOMO	LUMO	BanGap
Éster 3a	-5.47	-1.98	3.49 eV
Éster 3b	-6.87	-3.71	3.16 ev
Éster 3c	-5.35	-1.67	3.68ev
Éster 3d	-7.41	-3.79	3.62 eV
Éster 3e	-5.73	-2.03	3.70 eV
Éster 3f	-5.60	-1.70	3.90 ev

Los valores obtenidos en la simulación de los niveles energéticos HOMO-LUMO de los ésteres **3a-f**, muestran que el mejor resultado es para el compuesto **3b**, teniendo una energía de band gap óptico de 3.16 eV, calculado en acetato de etilo, este valor favorece el diseño de un dispositivo OLED con emisión en la zona visible del espectro electromagnético.

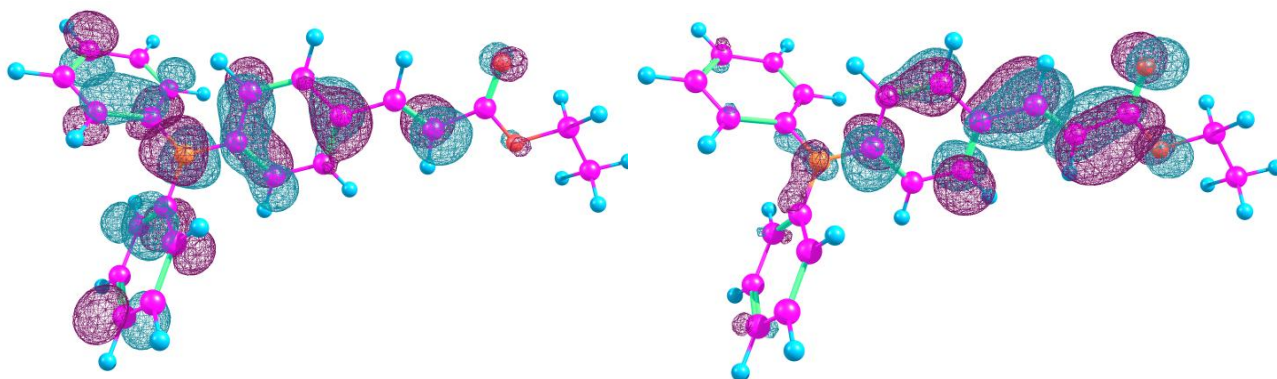


Figura 33. Niveles energéticos HOMO-LMO compuesto **3b**

Tabla 13. Niveles energéticos HOMO-LUMO de las amidas **3a-f**.

Compuesto	HOMO	LUMO	BanGap
Amida 5a	-5.42	-1.97	3.45 eV
Amida 5b	-5.49	-2.22	3.27 eV
Amida 5c	-6.64	-2.91	3.73 eV
Amida 5d	-5.41	-1.95	3.46 eV
Amida 5e	-5.29	-1.65	3.64 eV
Amida 5f	-5.53	-1.78	3.75 eV

Los valores obtenidos en la simulación de los niveles energéticos HOMO-LUMO de las amidas **5a-f**, muestran que el mejor resultado es para el compuesto **5b**, teniendo una energía de band gap óptico de 3.27 eV, valor calculado en acetato de etilo, este valor favorece el diseño de un dispositivo OLED con emisión en la zona visible del espectro electromagnético.

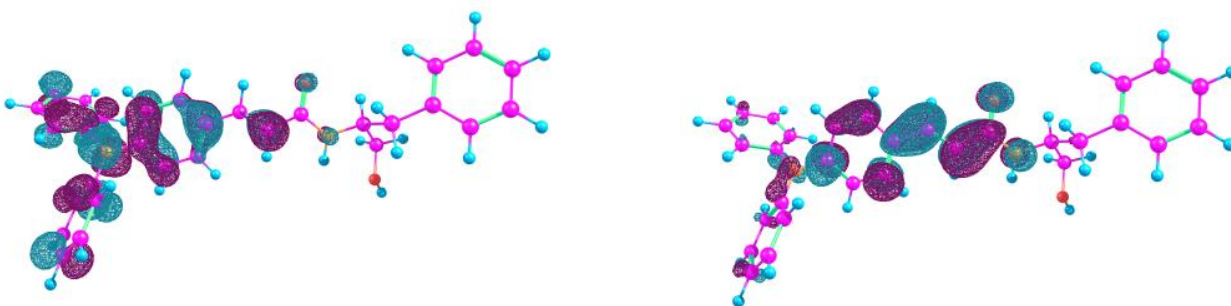


Figura 34. Niveles energéticos HOMO-LMO de la amida **5b**.

4.9 Fabricación de OLED.

4.9.1 Análisis por voltamperometría cíclica del éster 3a y 3b.

De acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopia de UV-Vis en conjunto con el análisis por voltamperometría cíclica, se pudo determinar el valor energético de los orbitales HOMO, LUMO y la energía de banda prohibida (E_g) de los compuestos sintetizados, estos resultados a la vez se pueden comparar con respecto a los resultados de HOMO y LUMO obtenidos por medio de simulación teórica. En las **Figuras 35 y 36** se muestran los voltamperogramas obtenidos y en la **Tabla 8** los potenciales de ionización para cada compuesto, así como la comparación con los resultados teóricos, los valores energéticos de los orbitales HOMO y LUMO y la E_g .

Los valores de la banda prohibida obtenidos para los ésteres **3a** y **3b**, son característicos de semiconductores orgánicos que van del rango de (2 a 5 eV).³⁰ Además, estos pueden cumplir con la función de ser utilizados como transportadores de electrones o huecos debido a que sus orbitales HOMO y LUMO se encuentran entre los valores cercanos utilizados para este tipo de transportadores.

Tabla 15. Potenciales de ionización de los ésteres **3a** y **3b**.

Compuesto	Potencial de ionización	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)
Éster 3a	0.75	5.15	2.25	2.9
Éster 3b	0.95	5.35	2.45	2.9

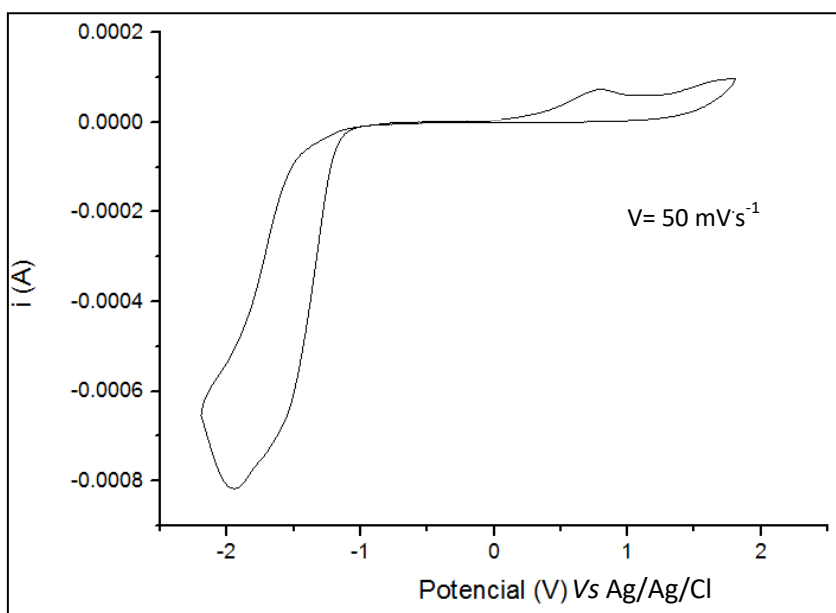


Figura 35. Voltamperograma cíclico del éster **3a** 1×10^{-3} M.

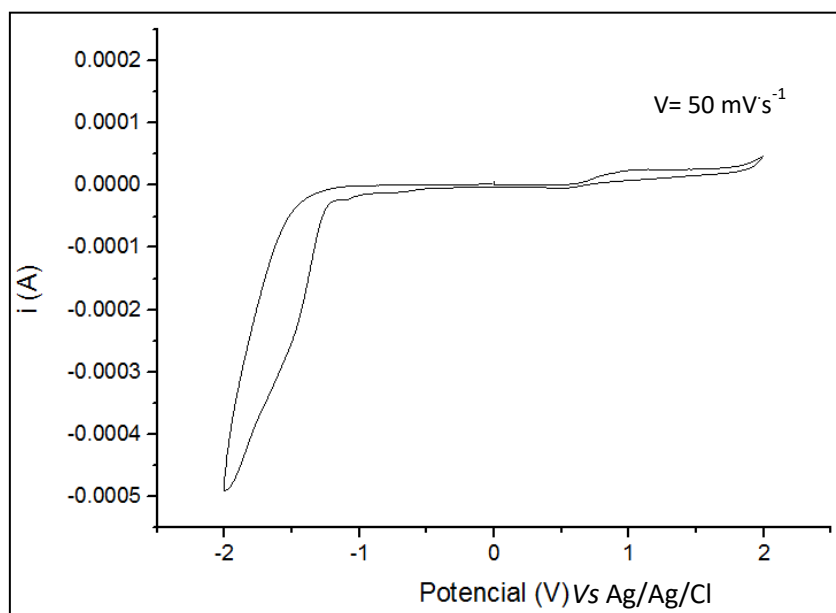


Figura 36. Voltamperograma cíclico del éster **3b** 1×10^{-3} M.

A partir de los valores obtenidos de los orbitales HOMO y LUMO de los ésteres **3a** y **3b** se puede determinar la arquitectura del OLED formado por estos ésteres. Para ello, los compuestos se deben incorporar entre una capa transportadora de huecos como el poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirensulfonato) (PEDOT-PSS) que posee

un valor energético HOMO de -5.2 eV que se encuentra entre el valor de los ésteres (\approx -6 eV) comparando este valor con el calculado teórico y utilizando ITO (-4.8 eV); y una capa transportadora de electrones de poli[(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilaminopropil)-reno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN), utilizando como cátodo *fields metal* (FM).³³

4.9.2 Construcción de los dispositivos 3a y 3b.

La deposición de la capa transportadora de huecos (PEDOT:PSS), material emisor, capa transportadora de electrones y del cátodo se realizó como se indica en la parte experimental; las primeras tres se obtuvieron por *spin-coating* y el cátodo por goteo empleando *fields metal*.

La película de PEDOT:PSS presentó un grosor de 30 nm y superficie uniforme como se observa en la **Figura 35**, la cual fue obtenida por AFM. La importancia de obtener una película uniforme es esencial en la preparación de OLED, de esta forma se puede garantizar que la zona donde se lleva a cabo la recombinación electro-hueco sea la misma en todo el dispositivo, ya que la variación puede ocasionar interferencias en el espectro de emisión del OLED. El grosor de la película de PEDOT:PPS depositada se encuentra entre los valores empleados (30-50 nm) para usarlo como una capa transportadora de huecos (HTL),^{32,33} la finalidad de utilizar estos grosores es para que solamente funcione como transportador de huecos y evitar que la combinación de electrón-hueco se lleve a cabo en la HTL, debido a que existen reportes donde se comprobó que con películas mayores a 50 nm se comienza a dar dicha combinación.³⁴

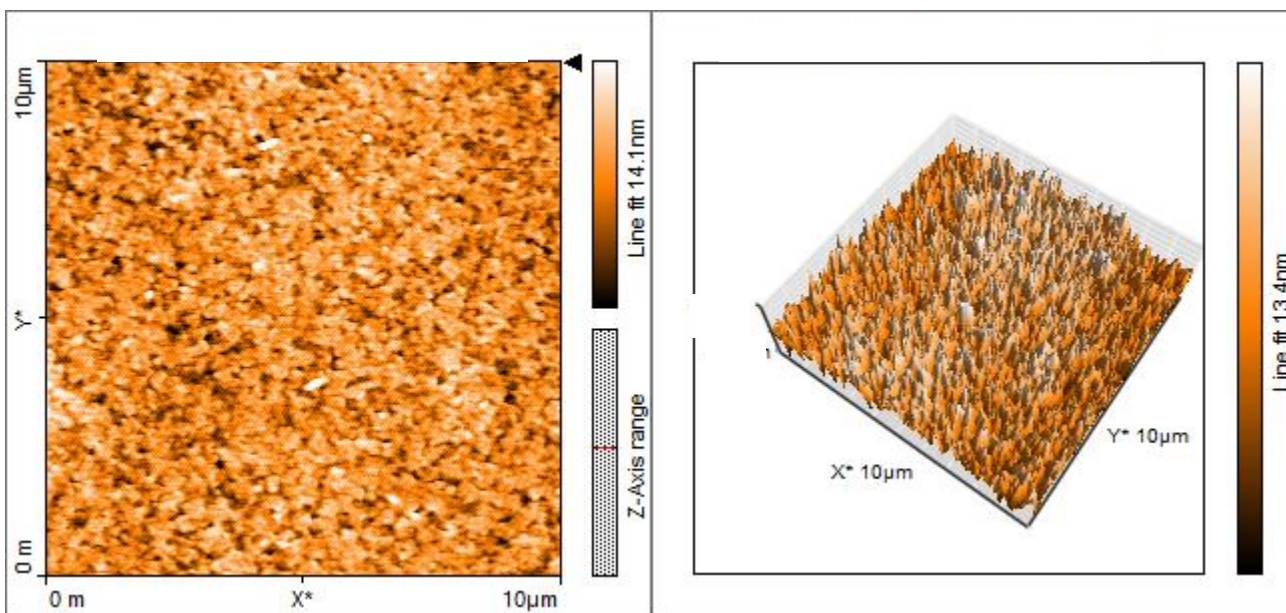


Figura 37. Micrografía de AFM de ITO recubierto con PEDOT:PSS escaneado en un rango de 10 μm X 10 μm .

La deposición de los ésteres **3a** y **3b** se realizó por separado, sobre el PEDOT:PSS que anteriormente fue depositado sobre el vidrio recubierto con ITO; las películas obtenidas del éster **3a**, presentaron un grosor entre 80-90 nm y con rugosidad de 3.4 nm. El éster **3b**, presentó un grosor entre 90-120 nm. y con rugosidad de 3.4 nm, estos valores se encuentran dentro del rango reportado para la capa activa.³⁵ Las micrografías de AFM presentan superficie uniforme, para poder garantizar que la zona donde se lleve a cabo la recombinación electrón-hueco sea la misma en todo el dispositivo, las micrografías obtenidas se observan en la **Figura 35**.

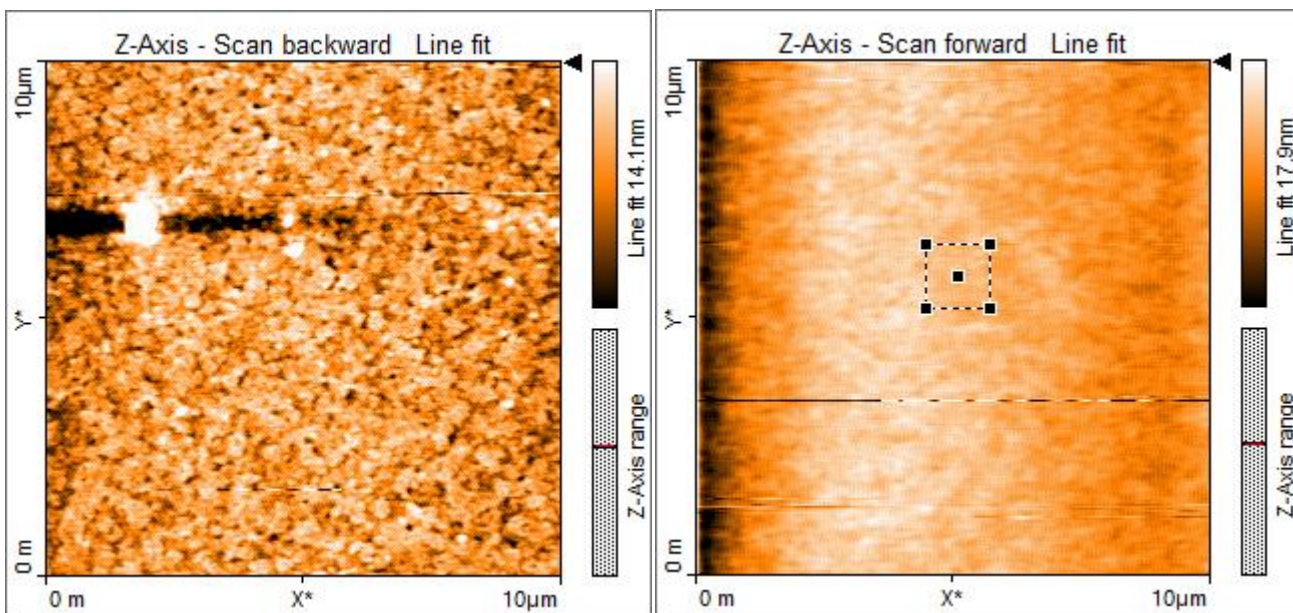


Figura 38. Micrografía de AFM del éster **3a** y **3b** escaneado en un rango de 60 μm X 60 μm para el espesor y 10 μm X 10 μm para la rugosidad.

La deposición de la capa transportadora de electrones PFN, presentó un grosor entre 1-1.2 nm. y con rugosidad de 3 nm, este valor se encuentra dentro del rango reportado para la capa transportadora de electrones.³⁵ Las micrografías en AFM presentan superficie uniforme, para poder garantizar que la zona donde se lleve a cabo la recombinación electrón-hueco sea la misma en todo el dispositivo.

Por último, se realizó la deposición del cátodo por goteo de *fields metal*, la selección del electrodo fue de acuerdo al voltaje de trabajo y su estabilidad al medio ambiente, tomando en cuenta que en comparación con otros metales, éste no requiere consumos elevados de energía e insumos, como la evaporación térmica a vacío.

Se realizó la prueba de encendido de los dispositivos con la configuración ITO/PEDOT:PSS (30 nm) / éster **3a** (100 nm) / PFN (1-1.2 nm) *fields metal* y ITO/PEDOT:PSS (30 nm) / éster **3b** (100 nm) / PFN (1-1.2 nm) *fields metal*; utilizando una fuente de voltaje como se muestra en la **Figura 39**. El voltaje aplicado fue de 0-15 V, el dispositivo comenzó a emitir luz a una estimulación de 7 V, para el dispositivo **3a** y 3.5 V para el dispositivo **3b**, se continuó con el experimento hasta llegar a un voltaje máximo de 15 V, sin embargo a 14 V, los ambos dispositivos

presentaron un cortocircuito. De esta forma se corrobora que los ésteres **3a** y **3b**, tienen las características necesarias para ser utilizados dentro de la capa activa de un dispositivo tipo OLED con una estructura mostrada en la **Figura 40**.

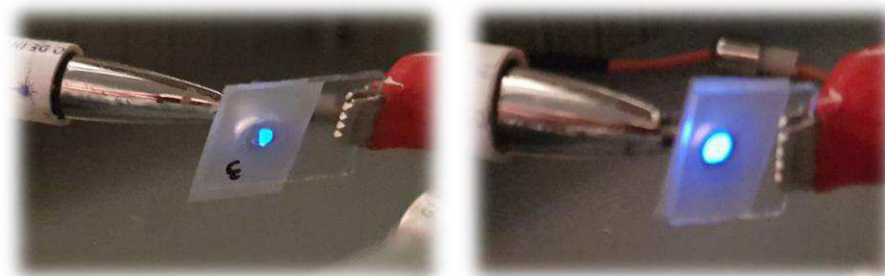


Figura 39. OLED de los ésteres **3a** y **3b**, a condiciones ambientales.

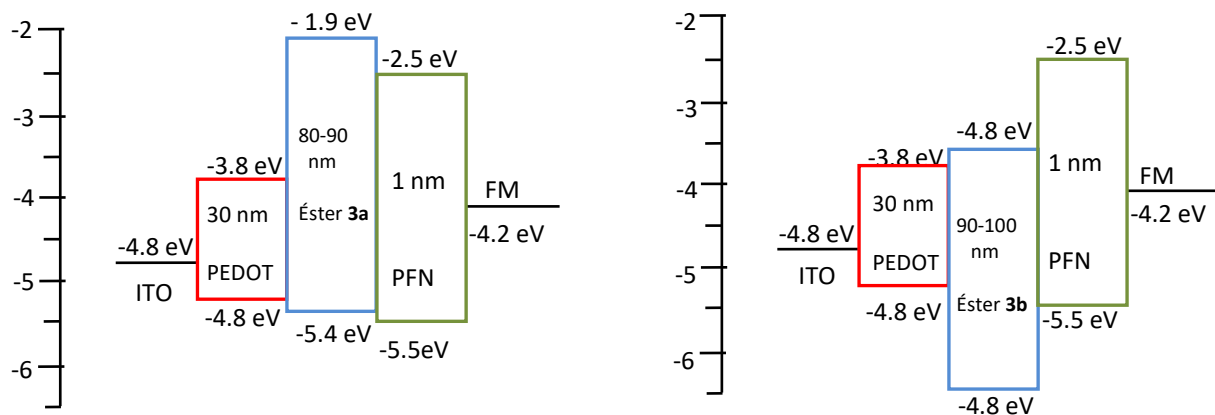


Figura 40. Esquema estructural de los dispositivos formados con los ésteres **3a** y **3b**.

4.9.3 Caracterización de los OLED 3a y 3b.

La caracterización eléctrica de los diodos, como se mencionó anteriormente depende de los parámetros intrínsecos de las moléculas empleadas para la elaboración de estos dispositivos.

La gráfica corriente-voltaje de la **Figura 41**, para el diodo ITO / PEDOT:PSS / éster **3a** / PFN / *fields metal*, Puede observarse la curva característica de un diodo semiconductor. Este comportamiento es el resultado del mecanismo de conversión de energía eléctrica a luminosa, el diodo tiene una respuesta de encendido a una estimulación de 7 V, y llega a un máximo de 14 V, después de este voltaje el dispositivo presenta un cortocircuito. La luminancia del dispositivo es de 700 Cd/m², este valor se considera aceptable tomando en cuenta que un *smartphone* tiene una luminancia de 800 Cd/m².³⁸ De acuerdo al estudio morfológico, las películas no son discontinuas, esto ayuda a que la recombinación de electrón-hueco se pueda llevar a cabo dentro de la capa activa y de este modo pueda existir una emisión de luz visible del dispositivo. Además, se confirma que el éster **3a**, cuenta con las características luminiscentes para ser empleado dentro de un dispositivo tipo OLED, teniendo voltaje de luminancia máximo de 8.5 V.

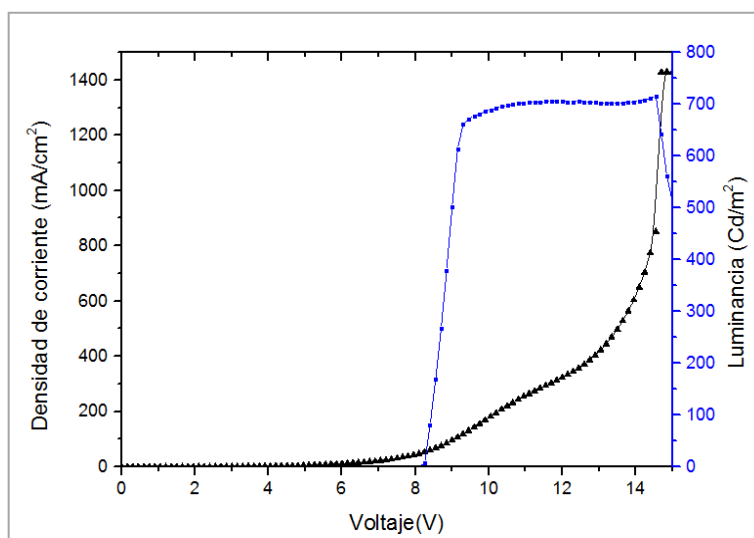


Figura 41. Curva J/V para OLED 3a.

La gráfica corriente-voltaje de la **Figura 42**, para el diodo ITO / PEDOT:PSS / éster **3b** / PFN / *fields metal*, se observa la curva característica de un diodo semiconductor. Este comportamiento es el resultado del mecanismo de conversión de energía eléctrica a luminosa, el diodo tiene una respuesta de encendido a una estimulación de 3.5 V, y llega a un máximo de 14 V después de este voltaje el dispositivo presenta un cortocircuito, la luminancia del dispositivo es de 700 Cd/m^2 , este valor se considera aceptable tomando en cuenta que un *smartphone* tiene una luminancia de 800 Cd/m^2 .³⁸ De acuerdo al estudio morfológico las películas no son discontinuas, esto ayuda a que la recombinación de electrones y huecos se pueda llevar a cabo dentro de la capa activa y de este modo pueda existir una emisión de luz visible del dispositivo. Además, se confirma que el éster **3b**, cuenta con las características luminiscentes y electroluminiscentes para ser empleado dentro de un dispositivo tipo OLED, teniendo voltaje de luminancia máximo de 5 V.

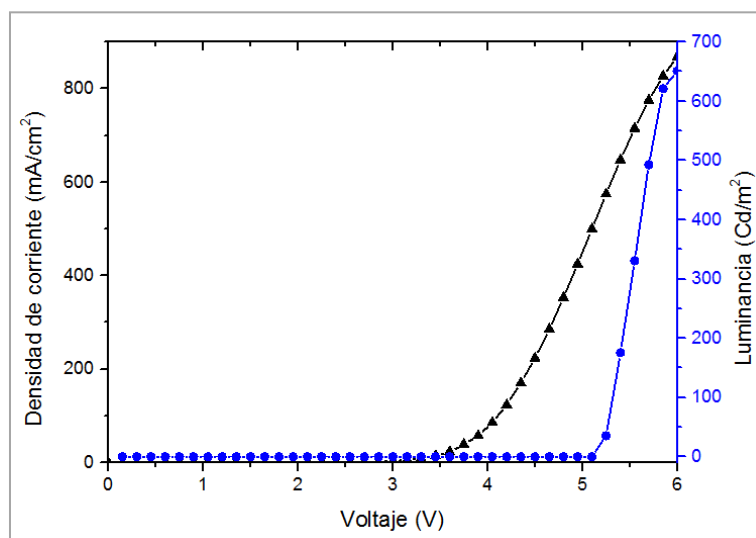


Figura 42. Curva J/V para OLED **3b**.

Los resultados obtenidos en los análisis de caracterización de los dispositivos **3a** y **3b**, muestran que el dispositivo **3b**, cuenta con mejores características tomando como referencia el voltaje de encendido con respecto al dispositivo **3a**.

Cabe resaltar que en ambos casos la densidad de corriente es alta, este factor se puede mejorar variando la arquitectura de los dispositivos formados, variando la capa transportadora de electrones; de esta forma los niveles energéticos se encuentran más cercanos unos con otros, y por consiguiente la eficiencia aumentaría.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- Los ésteres **3a-f** se obtuvieron con rendimientos químicos de 75-85% siguiendo una ruta de síntesis HWE asistida por irradiación de microondas.
- Las amidas **5a-c** se obtuvieron con rendimientos químicos de 50-65% siguiendo una ruta de síntesis por sustitución asistida por irradiación de microondas.
- Los compuestos **3a-f** presentan estabilidad térmica hasta un valor límite de 180 °C, estableciendo el límite de temperatura de operación del dispositivo final.
- Los cálculos de HOMO-LUMO indican que los menores valores de energía de banda prohibida corresponden al éster **3a** y **3b**. Estos valores favorecen el diseño de un dispositivo OLED con emisión en la zona visible del espectro electromagnético.
- De los seis ésteres, el éster **3b** presentó un $\Phi = 0.18$, el cual es diez veces mayor que el Φ del siguiente éster.
- Comparando el valor de energía de banda prohibida calculado y el valor de rendimiento cuántico medido, los materiales moleculares **3a** y **3b** pueden ser utilizados en la capa activa en un OLED.
- Los dispositivos OLED formados presentan un voltaje de trabajo de 9.0 V para **3a** y 5.5 V para **3b**.

- El valor máximo de luminancia para los OLED es de 700 Cd/m^2 para ambos casos.
- Los dispositivos fabricados utilizando los ésteres **3a** y **3b**, tienen una emisión en la zona visible en el espectro electromagnético.

TRABAJO A FUTURO

Desarrollar nuevas estructuras de dispositivos electroluminiscentes con los ésteres **3a-f** y amidas **5a-c**, para obtener un OLED y que pueda encender a voltajes bajos.

Sintetizar nuevos compuestos con estructuras similares y analizar el efecto en la luminiscencia y usarlos en nuevos dispositivos OLED.

Mejorar la eficiencia de los dispositivos formados utilizando diferentes materiales transportadores de huecos y electrones.

Estudiar las propiedades luminiscentes de cada uno de los compuestos sintetizados y ver sus futuras aplicaciones como sensores, en el caso que se presente un cambio en sus propiedades fotoluminiscentes al ser expuestos a diferentes ambientes químicos y biológicos.

Referencias

- [1] Data, P, Motyka, R, Lapkowski, M, Suwinski, (2015). Efficient *p*-phenylene based OLEDs with mixed interfacial exciplex emission. *ElectrochimicaActa*, 182, 524-528.
- [2] Data, P, Swist, A, Lapkowski, M, Soloducho, J, Darowicki, K, & Monkman, A. P. (2015). Evidence for Solid State Electrochemical Degradation Within a Small Molecule OLED. *ElectrochimicaActa*, 184, 86-93.
- [3] Mohamed, R. G, Elantabli, F. M, Helal, N. H, & El-Medani, S. M. (2015). New group 6 metal carbonyl complexes with 4, 5-dimethyl-*N*, *N*-bis (pyridine-2-yl-methylene) benzene-1, 2-diimine Schiff base: Synthesis, spectral, cyclic voltammetry and biological activity studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 316-326.
- [4] Pordel, M, Beyramabadi, S. A, & Mohammadinejad, A. (2014). Synthesis, DFT calculations and cyclic voltammetry analysis of new heterocyclic green dyes: 2-(5-Hydroxyimino-1-alkyl-4, 5-dihydro-1H-4-indazolylden)-2-arylacetonitriles. *Dyes and Pigments*, 102, 46-52.
- [5] Shi, H, Xin, D, Bai, S. D, Fang, L., Duan, X. E, Roose, J, & Tang, B. Z. (2016). The synthesis, crystal structures, aggregation-induced emission and electroluminescence properties of two novel green-yellow emitters based on carbazole-substituted diphenylethene and dimesitylboron. *Organic Electronics*, 33, 78-87.
- [6] Kang, J. S, Yoo, S. I, Kim, J. W, Yoon, G. J, Yi, S, & Kim, W. Y. (2016). Confinement of holes and electrons in blue organic light-emitting diodes with additional red emissive layers. *Optical Materials*, 52, 181-185.
- [7] Mohamed, R, G, Elantabli, F. M, Helal, N. H, & El-Medani, S. M. (2015). New group 6 metal carbonyl complexes with 4, 5-dimethyl-*N*, *N*-bis (pyridine-2-yl-methylene) benzene-1, 2-diimine Schiff base: Synthesis, spectral, cyclic voltammetry and biological activity studies. *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 316-326.
- [8] Pordel, M, Beyramabadi, S. A, & Mohammadinejad, A. (2014). Synthesis, DFT calculations and cyclic voltammetry analysis of new heterocyclic green dyes: 2-(5-Hydroxyimino-1-alkyl-4, 5-dihydro-1H-4-indazolylden)-2-arylacetonitriles. *Dyes and Pigments*, 102, 46-52.

- [9] Mysliwiec, J, Szukalski, A, Sznitko, L, Miniewicz, A, Haupa, K, Zygadlo, K, & Samoc, M. (2014). Synthesis, optical and nonlinear optical properties of new pyrazoline derivatives. *Dyes and Pigments*, 102, 63-70.
- [10] Pérez, S. O. (2012). Síntesis y determinación de propiedades luminiscentes de complejos de In(III) con receptores del tipo 2H-indazol y polioxaza para su potencial uso como emisores electroluminiscentes.
- [11] Aydemir, M, Haykır, G, Battal, A, Jankus, V, Sugunan, S. K, Dias, F. B, & Monkman, A. P. (2016). High efficiency OLEDs based on anthracene derivatives: The impact of electron donating and withdrawing group on the performance of OLED. *Organic Electronics*, 30, 149-157.
- [12] Can, M, Havare, A. K, Aydın, H, Yagmurcukardes, N, Demic, S, Icli, S, & Okur, S. (2014). Electrical properties of SAM-modified ITO surface using aromatic small molecules with double bond carboxylic acid groups for OLED applications. *Applied Surface Science*, 314, 1082-1086.
- [13] Fang, Q, Xu, B, Jiang, B, Fu, H, Zhu, W, Jiang, X, & Zhang, Z. (2005). A novel fluorene derivative containing four triphenylamine groups: Highly thermostable blue emitter with hole-transporting ability for organic light-emitting diode (OLED). *Synthetic metals*, 155(1), 206-210.
- [14] Jang, S. E, Joo, C. W, Yook, K. S, Kim, J. W, Lee, C. W, & Lee, J. Y. (2010). Thermally stable fluorescent blue organic light-emitting diodes using spirobifluorene based anthracene host materials with different substitution position. *Synthetic Metals*, 160(11), 1184-1188.
- [15] Liu, J. (2015). Pure white OLED based on an organic small molecule: 2, 6-Di (1H-benzo [d] imidazol-2-yl) pyridine. *Applied Surface Science*, 314, 1082-1086.
- [16] Rodrigues-Santos, C. E, Echevarria, A, Sant'Anna, C. M, Bitencourt, T. B, Nascimento, M. G, & Bauerfeldt, G. F. (2015). Quantitative Structure–Property Relationship (QSPR) Models for a Local Quantum Descriptor: Investigation of the 4-and 3-Substituted-Cinnamic Acid Esterification. *Molecules*, 20(9), 17493-17510.
- [17] Lu, J. (2015). Pure white OLED based on an organic small molecule: 2, 6-Di (1H-benzo [d] imidazol-2-yl) pyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 48-53.
- [16] Kalyani, N. T, & Dhoble, S. J. (2015). Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 319-347.

- [17] Mu, H, Rao, L, Li, W, Wei, B, Wang, K, & Xie, H. (2015). Electroluminescence dependence of the simplified green light organic light emitting diodes on in situ thermal treatment. *Applied Surface Science*, 357, 2241-2247
- [18] Cho, A. R, Kim, E. H, Park, S. Y, & Park, L. S. (2014). Flexible OLED encapsulated with gas barrier film and adhesive gasket. *Synthetic Metals*, 193, 77-80.
- [19] Garg, P, & Milton, M. D. (2013). Sodium carbonate mediated regioselective synthesis of novel N-(hydroxyalkyl) cinnamamides. *Tetrahedron Letters*, 54(51), 7074-7077.
- [20] Hernández-Fernández, E, Sánchez-Lara, P. P, Ordóñez, M, Ramírez-Marroquín, O. A, Avalos-Alanís, F. G., López-Cortina, S, & Ibarra-Rivera, T. R. (2015). Synthesis of β -hydroxyacetamides from unactivated ethyl acetates under base-free conditions and microwave irradiation. *Tetrahedron: Asymmetry*, 26(1), 73-78.
- [19] Baf, Pordel, M, & Daghigh, L. R. (2014). Synthesis, DFT calculations, cyclic voltammetry and antibacterial activities of a new blue-violet dye and a new blue-green fluorescent heterocyclic system. *Tetrahedron Letters*, 55(50), 6925-6930
- [20] Agarwal, N, Nayak, P. K., Ali, F, Patankar, M. P, Narasimhan, K. L, & Periasamy, N. (2011). Tuning of HOMO levels of carbazole derivatives: New molecules for blue OLED. *Synthetic Metals*, 161(5), 466-473.
- [21] Echevarria, A. Sant'Anna, C. M, Bitencourt, T. B, Nascimento, M. G, & Bauerfeldt, G. F. (2015). Quantitative Structure–Property Relationship (QSPR) Models for a Local Quantum Descriptor: Investigation of the 4-and 3-Substituted-Cinnamic Acid Esterification. *Molecules*, 20(9), 17493-17510.
- [23] Ordóñez, M, Ramírez-Marroquín, O. A, (2015). Synthesis of β -hydroxyacetamides from unactivated ethyl acetates under base-free conditions and microwave irradiation. *Tetrahedron: Asymmetry*, 26(1), 73-78

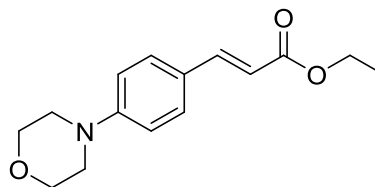
APÉNDICE

Éster 3d

(*E*)-3-(4-morfolino)fenil)acrilato de etilo

Rendimiento: 80%

R_f (Hex:AcOEt, 7:3): 0.7



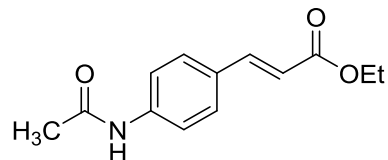
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 1.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, (CH₃CH₂), 3.42 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H, (CH₂N), 3.79 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H, (OCH₂), 4.23 (c, *J* = 7.1 Hz, 2H, (CH₃CH₂), 6.49 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, CHC=O), 6.8 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H_{arom}), 7.4 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H_{arom}), 7.7 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, CHC=O).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 14.7 (CH₃CH₂), 47.35 (CH₂N), 61.16 (CH₃CH₂), 65.59 (OCH₂), 113.34, 117.11, 126.63, 131.5, 145.5, 149.8 167.9 (C=O).

EMAR (FAB⁺) calculado para C₁₅H₁₉NO₃ [M+H]⁺, *m/z* 261.14; encontrando [M+H]⁺, *m/z* 261

Éster 3e
(E)-3-(4-acetoamido)fenil)acrilato de etilo

Rendimiento: 80%
 R_f (Hex:AcOEt, 7:3): 0.7

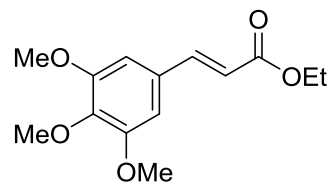


RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 1.37 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.22 (s, 3H, CH_3CO), 4.23 (c, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.55 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, CHC=O), 7.67 (s, 4H, H_{arom}), 7.83 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, CHC=O).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 14.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 23.8 (CH_3CO), 61.16 ($\text{CH}_2\text{C=O}$), 117.11, 119.35, 129.51, 129.69, 140.15, 145.50, 167.95, 170.43 (C=O).

EMAR (FAB^+) calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 233.11; encontrando $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 233.

Éster 3f
(E)-3-(1,4,5-trimetoxi)acrilato de dietilo
Rendimiento: 83%
 R_f (Hex:AcOEt, 7:3): 0.72



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, (OCH₂CH₃), 3.82 (s, 9H, CH₃)₃O), 4.23 (c, *J* = 7.1 Hz, 2H, (OCH₂CH₃), 6.62 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H, CHC=O), 6.87 (s, 2H, H_{arom}), 7.69 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H, CH=O).

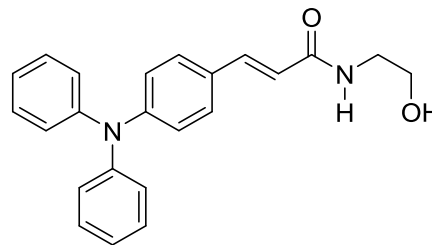
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 14.7 (CH₃CH₂O), 56.9 (CH₃)₂O), 60.65 (CH₃O), 61.16 (CH₃CH₂O), 106.20, 116.32, 131.81, 141.55, 146.32, 154.26, 167.95 (C=O).

EMAR (FAB⁺) calculado para C₁₄H₁₈O₅ [M+H]⁺, *m/z* 266.12; encontrando [M+H]⁺, *m/z* 266

Amida 5b
(*E*)-3-(4-difenilamino)fenil))fenil)bis(*N*-(2
-hidroxietil)acrilamida)

Rendimiento: 55%

R_f (Hex:AcOEt:Alcohol isopropílico, 5:3:2): 0.7



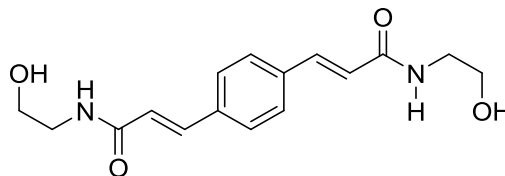
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 3.23 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2NH), 3.84 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H, CH_2OH), 6.51 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H, CHC=O), 6.95 (m, $J = 8.7$ Hz, 4H, Harom), 7.08-7.24 (m, 4H, Harom), 7.31 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H, CH=CH), 7.52 (m, 4H, Harom),.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 42.5 (CH_2NH), 60.68 (CHOH), 64.3 (CH_2OH), 120.0, 124.8, 126.27, 126.62, 129.8, 131.16, 133.3, 140.9, 145.4, 168.3 (C=O).

Amida 5c
(2*E*,2'*E*)-3,3'-(1,4-propilen)bis(*N*-(2-hidoxietil)acrilamida)

Rendimiento: 68%

R_f (Hex:AcOEt:Alcohol isopropílico, 5:3:2): 0.38



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 3.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H, CH_2NH), 3.8 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H, (CH_2OH), 6.58 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, CHC=O), 7.36 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, CHC=O), 7.6 (s, 4H, H_{arom}).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 42.5 (CH_2NH), 60.68 (CHOH), 120.05, 127.0, 135.4, 140.9, 168.3 (C=O).